



Magnétoélectricité dans les nanocomposites granulaires : analyse micro-onde

Vincent Castel

► To cite this version:

Vincent Castel. Magnétoélectricité dans les nanocomposites granulaires : analyse micro-onde. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2009. Français. NNT : . tel-00613942

HAL Id: tel-00613942

<https://theses.hal.science/tel-00613942>

Submitted on 8 Aug 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



université de bretagne
occidentale



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention :

École Doctorale SICMA

présentée par

Vincent Castel

Préparée au Lab-STICC

Magnétoélectricité dans les nanocomposites granulaires : analyse micro-onde

Thèse soutenue le (14 décembre 2009)

devant le jury composé de :

Nicolas VUKADINOVIC

Ingénieur HDR, Dassault Aviation / *rapporteur*

Andrei STACHKEVITCH

Professeur, Université Paris 13 / *rapporteur*

Jamal BEN YOUSSEF

Ingénieur CNRS, Université de Bretagne Occidentale/
examineur

Christian BROSSEAU

Professeur, Université de Bretagne Occidentale/ *directeur de thèse*



A ma mère et ma grand-mère, Jocelyne et Suzon Kerarvran



"Science is like sex :
sometimes something useful comes out,
but that is not the reason we are doing it"

Richard Feynman

Remerciements

A la Région Bretagne pour avoir financé cette thèse.

A mon directeur de thèse, le Professeur Christian Brosseau qui m'a accueilli dans son équipe durant ces trois années et qui a toujours fait en sorte de valoriser le travail mené, par le biais de papiers et de conférences nationale et internationale. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées, et pour le suivi de la rédaction de ce manuscrit et de divers oraux.

Plusieurs caractérisations n'auraient pu être réalisées sans le concours de nombreuses personnes. Que toutes reçoivent ici mes plus chaleureux remerciements, à commencer par le service commun de l'Université de Bretagne Occidentale. Nelly Kervarec du service commun RMN-RPE pour le temps et la confiance qu'elle m'a consacré. Philippe Elies et Gérard Siquin de la Plateforme d'Imagerie et de Mesure en Microscopie (PIMM) pour la caractérisation par AFM, MFM et par microscopies électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) des nombreux échantillons. Je suis également reconnaissant envers Cédric Quendo du lab-STICC (MOM) pour son investissement dans la réalisation d'un dispositif hyperfréquences, et Leonid Lutsev de l'Université de Saint Petersburg (Russie) pour avoir effectué les caractérisations par ondes de spin des NCs Ni/BaTiO₃. Je remercie Philippe Talbot, Christophe Prunier, et Julien Kerouedan du Lab-STICC pour leurs conseils portant sur la caractérisation électromagnétique de composites via la cellule coaxiale et la triplaque, ainsi que le laboratoire de chimie au deuxième étage du bâtiment C pour m'avoir permis "d'emprunter" de nombreuses fois de l'azote. Je remercie Michel Potel et son équipe, pour m'avoir accueilli en toute simplicité au sein de leur laboratoire (Science Chimiques de Rennes) afin d'effectuer une étude par diffraction X des nos matériaux. Dans la première demi-heure de mon arrivée (après 2h30 de route sans perdre de points...), j'avais effectué une visite de la salle de manip et on m'avait déjà proposé un bureau, une connexion internet, et une installation du programme Fullprof. Merci à eux.

J'ai découvert le domaine de la recherche au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (LMB) entre mon stage de Master 1 et 2 au sein de l'équipe Couplage du LMB : il en est resté une relation saine basée sur l'honnêteté et la sincérité. Tout au long de ma thèse j'ai pu discuter des résultats obtenus, que ce soit en DRX avec David Dekadjevi qui a consacré beaucoup de son

temps afin d'obtenir des informations structurales sur mes échantillons par le biais de contacts de Brest à Johannesburg ☺! J'ai pu profiter de l'expérience de Jamal Ben Youssef, ingénieur CNRS, dans le cadre d'une étroite collaboration entre le lab-STICC et le LMB que ce soit pour les mesures de transport et pour l'étude des propriétés magnétiques statique (VSM) et dynamique de l'aimantation (RFM). Je ne connaissais rien à la résonance ferromagnétique et dès la première année de thèse, Jamal m'a accueilli au LMB afin de réaliser la caractérisation des premiers nanocomposites (de travaux antérieurs) en vue de me former sur cette technique de mesure originale. A force de patience et de confiance il m'a livré les clés de l'utilisation de la résonance ferro (je le soupçonne de pas tout me dire encore ☺...). Son expérience dans l'élaboration de matériaux - qui n'est plus à démontrer - m'a donner d'importants conseils sur les démarches à suivre lorsque l'on commence à définir un protocole de fabrication adapté à de nouveaux éléments. Personnellement je trouve que cette étape de la thèse est bien résumée par un des dictons Shadockien de Jacques Rouxel les plus connus :



"En essayant continuellement on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chance que ça marche."

J'ai pu mettre à profit le savoir-faire de l'équipe Couplage afin de caractériser les propriétés magnétiques par magnétométrie et de transport par l'utilisation de la méthode quatre pointes. En plus de toutes ces contributions, le LMB m'a fourni un soutien matériel pour l'élaboration et la découpe des échantillons entre le bain à ultra-son, le four, la scie à ruban à fil diamanté, et un nombre incalculable de petites boîtes.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer Maman Jojo, Mamie Suzon, Befu, Amé, Arno et Chantal. Arnaud Leboyer m'a ouvert les portes de matlab (en fait il me suffisait d'ouvrir le fichier Matlab *scriptfreqdydx* confectionné par ses soins me donnant l'impression de maîtriser ce logiciel ☺) en vue de réaliser des graphiques bidimensionnels représentant la permittivité en fonction de la fréquence et du champ magnétique surpassant de loin la qualité des graphiques 3D d'Origin! Je tiens également à remercier Stéphane Cadiou pour son aide précieuse en latex (le programme...).

Introduction

Les nanotechnologies constituent un domaine de recherche très actif, tant pour leur aspect fondamental que pour des applications technologiques : beaucoup de communautés scientifiques s'y intéressent, qu'elles soient spécialisées en biologie, chimie, physique ou électronique. Il est très probable que les futures découvertes liées à ces technologies impacteront la société si l'on prend en compte d'autres contingences qui ne relèvent pas du domaine scientifique, mais des contraintes liées au développement durable.

Si l'on se restreint aux interfaces entre physique, sciences des matériaux et ingénierie électrique, les nanotechnologies offrent des solutions originales pour concevoir des dispositifs électroniques bien supérieurs à ceux du marché actuel. Les avantages espérés concernent notamment le faible volume de matière utilisé, les temps de commutation réduits, et la fabrication d'un matériau "sur-mesure" pour la réalisation d'une fonction particulière. C'est dans cet esprit que s'intègre le sujet de cette thèse qui relève de la thématique des matériaux multifonctionnels nanostructurés pour les applications micro-ondes. Dans les grandes lignes, nous avons pour objectif de proposer un matériau original qui exploite la propriété de magnétoélectricité dans le domaine micro-onde, fabriqué par la technologie des poudres. Bien que cet objectif ait un double caractère exploratoire et fondamental, nous ne perdons pas de vue que ce matériau doit s'intégrer dans un dispositif ou un circuit micro-onde pour réaliser une application.

Notre démarche s'appuie sur les compétences acquises par l'équipe MTM du lab-STICC : elle s'est intéressée depuis plusieurs années à l'analyse du transport d'ondes électromagnétiques dans les matériaux complexes, notamment ceux possédant une structuration à des échelles spatiales de l'ordre de 10 à 100 nm. Les travaux sur les composites biphasiques magnétique/non-magnétique ont permis de dégager des pistes qui sous-tendent la présente analyse, notamment sur l'influence de certains paramètres de fabrication (pression de compactage, recuit, etc). Le fil directeur de ces travaux est l'utilisation de la propriété produit de deux nanophases mélangées intimement dont on va exploiter la propriété de couplage interfacial. Une série de questions fondamentales est abordée dans cette étude : (1) Quels sont les mécanismes physiques à l'origine du couplage entre les dipôles magnétiques et électriques? ; (2) A quelles échelles d'espaces caractéristiques le couplage ME est-il effectif? ; (3) Comment caractériser ces échelles d'espaces? ; (4) Quelles

sondes spatiales faut-il utiliser pour mettre en évidence le couplage ME et existe-t'il dans le domaine des hyperfréquences ?

Ce mémoire est composé de quatre chapitres, dont le premier est un chapitre introductif sur l'effet ME dans les matériaux multiferroïques monophasés par une approche historique et théorique. Cette première partie permettra de poser la problématique de l'analyse micro-onde de NCs granulaires qui possèdent la propriété de magnétoélectricité.

Dans un second chapitre, des éléments d'information sur les principes et conditions associés aux différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail seront apportés.

Le troisième chapitre compare quant à lui les propriétés magnétiques statiques et dynamiques, de NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃ en fonction de la fraction volumique de la phase magnétique dont l'objectif est de définir une méthodologie rigoureuse pour l'étude des propriétés électromagnétiques de NCs granulaires.

Le dernier chapitre concerne l'étude des propriétés magnétiques et micro-ondes de NCs granulaires du type magnétostrictif (Ni)/piézoélectrique (BaTiO₃) fabriqués par pressage uniaxial à température ambiante. Les propriétés dynamiques de l'aimantation, les paramètres micro-ondes des matériaux et les informations microstructurales seront corrélés au coefficient ME.

Enfin, nous concluons en rappelant les principaux résultats et les perspectives envisagées.

La dernière partie du manuscrit présente en annexe : (A) la valorisation des travaux par le biais de publications, de brevet, et de communications orales ; (B) les caractéristiques de NCs de ces travaux ; et (C) la dépendance de la réponse dynamique de l'aimantation des NCs du type γ -Fe₂O₃/ZnO. Enfin, nous terminerons par la liste des figures et des tableaux présentés dans ce manuscrit.

Table des matières

1	Position du problème	11
1.1	Contexte	13
1.2	Le couplage ME	16
1.2.1	Quelques définitions	16
1.2.2	Historique de l'effet ME : des multiferroïques aux composites ferroïques .	18
1.2.3	Aspects théoriques	21
1.2.3.1	Énergie libre : développement de Landau	21
1.2.3.2	Symétrie magnétique et cristalline	23
1.2.4	Les composites ME	25
1.2.4.1	Les céramiques	26
1.2.4.2	Nanostructures : épitaxie et couches minces	31
1.2.4.3	Perspectives d'applications micro-ondes des matériaux ME . . .	34
1.3	Questions posées par l'étude	37
2	Techniques expérimentales	41
2.1	Élaboration des NCs granulaires	43
2.1.1	NCs : Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ et γ -Fe ₂ O ₃ /ZnO	43
2.1.2	NCs : Ni/BaTiO ₃	44
2.2	Techniques d'analyse structurale	45
2.2.1	La diffraction des rayons X	45
2.2.2	Microscopies	47
2.2.2.1	Microscopie à force atomique (AFM) et magnétique (MFM) . . .	47
2.2.2.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	48
2.2.2.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
2.2.2.4	Microanalyse X	50
2.3	Méthode des quatre pointes : mesure de la résistivité électrique statique	51
2.4	Cellule coaxiale : mesure large-bande des caractéristiques électromagnétiques ef- fectives	54

2.5	Magnétométrie vectorielle (VSM)	57
2.5.1	Principe général	57
2.5.2	Définition des propriétés magnétiques statiques de l'aimantation	58
2.6	Étude de la dynamique de l'aimantation par résonance ferromagnétique (RFM)	59
2.6.1	Principe général	59
2.6.2	Définition des propriétés magnétiques dynamiques de l'aimantation	61
2.6.3	Procédure expérimentale	63
2.6.3.1	Dépendance de la raie spectrale en fonction de la dimension des échantillons	63
2.7	Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE)	65
2.8	Dynamique de spin	66
3	NCs Ni/ZnO, Ni/γ-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃/ZnO	69
3.1	Introduction	72
3.2	Propriétés magnétiques statiques des NCs Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ et γ -Fe ₂ O ₃ /ZnO.	73
3.3	RFM dans les NCs du type Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ et γ -Fe ₂ O ₃ /ZnO	76
3.4	RPE dans les NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe ₂ O ₃	82
3.5	Corrélation entre les analyses RFM, RPE et la caractérisation dynamique des ondes de spin	88
3.6	Discussion	89
3.7	Conclusion	92
4	NCs Ni/BaTiO₃ : Mise en évidence d'un effet ME extrinsèque dans le domaine micro-onde	95
4.1	Introduction	97
4.2	Définition du protocole de fabrication : influence de la pression de compactage	97
4.3	Dépendance du couplage ME en fonction de la fraction volumique de Ni de 0 à 63.1 vol.% : résultats et discussion	101
4.3.1	Propriétés magnétiques statiques	101
4.3.2	Propriétés magnétiques dynamiques	103
4.3.3	Caractérisation électromagnétique micro-onde	107
4.3.4	Conductivité statique	112
4.3.5	Microscopies AFM/MFM	113
4.3.6	Discussion	114
4.4	Conclusion	122
	Bibliographie	126

A	Valorisation des travaux	135
A.1	Publications dans les journaux internationaux à comité de lecture	136
A.2	Brevet	136
A.3	Communications dans les conférences	136
B	Caractéristiques des nanocomposites élaborés lors de cette étude	137
B.1	Caractéristiques des nanocomposites à base de nanopoudres de Ni, ZnO, et γ -Fe ₂ O ₃	138
B.2	Caractéristiques des NCs du type Ni/BaTiO ₃ en fonction de la fraction volumique de Ni et de la pression de compactage	139
C	RFM : NCs du type γ-Fe₂O₃/ZnO	141
	Liste des figures	143
	Liste des tableaux	152

Chapitre 1

Position du problème

Ce chapitre rassemble des éléments d'informations qui permettent de poser la problématique de l'analyse micro-onde de nanocomposites granulaires qui possèdent la propriété de magnétoélectricité. Dans cet objectif les définitions basiques, ainsi qu'une rapide historique de l'effet magnétoélectrique (ME) dans les matériaux multiferroïques monophasés (intrinsèques) sont d'abord énoncés. L'intérêt porté par la communauté scientifique à l'analyse de composites ME à base de phases ferroïques (extrinsèques), notamment à cause de leur niveau élevé de couplage ME par rapport aux multiferroïques monophasés, est ensuite développé afin d'énumérer les paramètres contrôlant l'efficacité du transfert des contraintes magnétostrictives (resp. piézoélectriques) sous l'action d'un champ magnétique (resp. électrique). Une présentation des différentes structures ME extrinsèques proposées dans la littérature (céramiques, empilements de couches par pulvérisation cathodique, par épitaxie, ou par assemblage de céramique, etc) met en évidence le besoin d'une caractérisation fine de l'effet ME à l'aide de sondes spectroscopiques dans le domaine micro-ondes, ce qui fournira le point de départ de notre projet.

Sommaire

1.1	Contexte	13
1.2	Le couplage ME	16
1.2.1	Quelques définitions	16
1.2.2	Historique de l'effet ME : des multiferroïques aux composites ferroïques	18
1.2.3	Aspects théoriques	21
1.2.3.1	Énergie libre : développement de Landau	21
1.2.3.2	Symétrie magnétique et cristalline	23
1.2.4	Les composites ME	25
1.2.4.1	Les céramiques	26
1.2.4.2	Nanostructures : épitaxie et couches minces	31
1.2.4.3	Perspectives d'applications micro-ondes des matériaux ME . .	34
1.3	Questions posées par l'étude	37

1.1 Contexte

Si on base les exigences des futurs dispositifs hyperfréquences à base de matériaux magnétiques (ex : circulateurs, filtres) sur leur roadmap de développement, plusieurs contingences sont fondamentales : une augmentation de leur fréquence de fonctionnement, une diminution des pertes, leur miniaturisation, une réduction des coûts de fabrication, ainsi que la validation de critères environnementaux. Le choix des matériaux réalisant les fonctions électromagnétiques requises est multiple, mais leur utilisation doit être compatible avec une production à grande échelle.

Dans une série de travaux récents [1–4], il a été montré que plusieurs types de nanocomposites (NCs) granulaires magnétiques qui inclut dans des dispositifs hyperfréquences possèdent des propriétés électromagnétiques adaptées à la réalisation de certains critères rappelés ci-dessous et qui par voie de conséquence, peuvent être mises à profit pour des applications hyperfréquences. Une résonance magnétique élevée (quelques GHz) contrôlable par l'application d'un champ magnétique, une aimantation à saturation élevée ($4\pi M_s \approx 2$ kG), une conductivité électrique faible ($10^{-5} \Omega m^{-1}$), des procédés de fabrication (mélange de poudres et pressage uniaxial) relativement faciles à mettre en oeuvre en font des candidats de choix pour les applications hyperfréquences. A titre

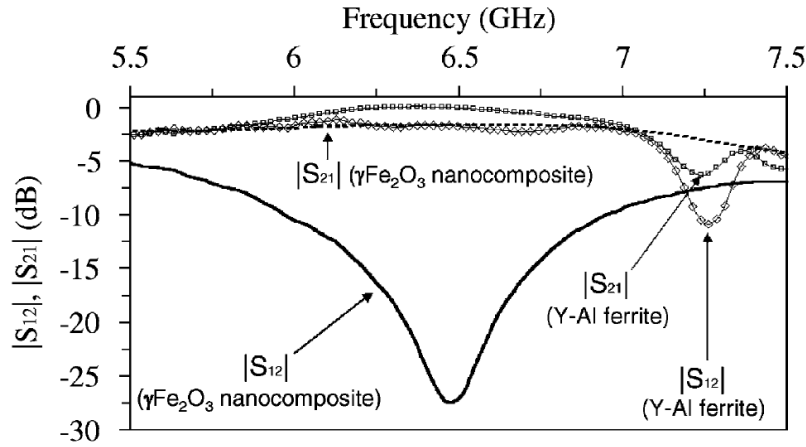


FIGURE 1.1 – Dépendance des paramètres S_{12} et S_{21} (transmission) en fonction de la fréquence d'un isolateur composé d'un ligne micro-ruban résonante en transmission et d'un NC à base de nanopoudres de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La ferrite du type Y-Al est présenté à titre de comparaison. Mesure à température ambiante. $H=3$ kOe. [5].

illustratif, la figure 1.1 présente un isolateur hybride composé d'une ligne micro-ruban résonante en transmission et d'un NC de nanopoudres de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La dépendance des paramètres de transmission du dispositif sous test en fonction de la fréquence met en évidence une réduction de S_{12} de 27.41 dB à 6.47 GHz. Les performances de cet isolateur sont comparées à celle d'un isolateur microruban de mêmes dimensions, mais exploitant les propriétés électromagnétiques d'un ferrite

polycristallin de type grenat d'yttrium/aluminium (Y-Al). Les caractéristiques radioélectriques de l'isolateur hybride à base de NC sont bien meilleures que celles de l'isolateur à ferrite. La meilleure isolation obtenue dans le cas du dispositif à base de NC s'explique par un déplacement de champ plus important lié à la faible valeur de sa permittivité. Cependant, en pratique, la commande magnétique constitue un obstacle sérieux, notamment en termes d'encombrement (si on utilise un électro-aimant ou des aimants permanents), et de consommation énergétique. L'idée que nous voulons développer dans ce travail est de faire usage d'une commande électrique unique pour modifier à la fois les propriétés diélectrique et magnétique de nanomatériaux contenus dans le dispositif hyperfréquence. Pour cela, nous cherchons à exploiter le concept de propriété produit, dont un exemple est donné par l'effet magnétoélectrique (ME). Si l'on considère un mélange de deux phases condensées en contact, la première étant magnétostrictive et la seconde piézoélectrique, alors l'application d'un champ magnétique externe sur la phase magnétostrictive génère un champ de contrainte mécanique locale activant la piézoélectricité et ainsi fait apparaître un gradient de potentiel. En d'autres termes, la magnétoélectricité conduit à une variation de la permittivité par l'application d'un champ magnétique externe, et par commutativité, à une dépendance de la perméabilité magnétique sous l'action d'un gradient de potentiel. Si la simplicité de ce principe est assez remarquable, la réalité expérimentale conduisant à la mise en évidence de cette propriété est particulièrement complexe à mettre en oeuvre. La manipulation de la polarisation électrique sous l'action d'un champ magnétique a été démontrée dans plusieurs systèmes : multiferroïques monophasés, multicouches de monocristaux (épitaxie), céramiques tels que des composites $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [6, 7], PZT/ferrite(Terfenol-D) [8].

En revanche, il n'existe pas à l'heure actuelle de preuve de principe clairement établie de ce phénomène pour des composites granulaires nanostructurés biphasés dans le domaine micro-ondes. Cet objectif constitue la ligne directrice de ce travail afin de dégager un effet ME par l'optimisation d'hétérostructures granulaires, et de proposer une solution adaptée aux objectifs de futurs dispositifs hyperfréquences.

Quels sont les avantages de développer des NCs granulaires ? Le grand intérêt que porte la communauté scientifique à ce type de matériau prend son origine dans l'observation des propriétés électriques, magnétiques et électromagnétiques uniques qui sont largement corrélées à la réduction de taille des grains [3, 9–14]. Les clusters d'atomes¹ constituent une phase particulière du matériau considéré : ils ont des propriétés différentes de celles d'un atome unique, et de celles du matériau sous forme massive. Cette particularité a été observée notamment dans des NCs du type Ni/ZnO [3], Ni/ γ - Fe_2O_3 [2], Co/SiO₂ [15]. Un autre avantage des composites granulaires nanostructurés est la réduction des courants de Foucault dans le domaine du GHz. Les pertes dues aux courants de Foucault d'une particule magnétique de diamètre D , inférieur à l'épaisseur de peau, [3, 10, 11],

1. correspondant à une centaine d'atomes

peuvent s'exprimer selon $\mu'' \propto (\mu' D)^2 F \sigma$, où $\mu = \mu' - j\mu''$ correspond à la perméabilité complexe relative, F la fréquence de l'onde électromagnétique, et σ la conductivité électrique de la particule. Les propriétés effectives de NC sont intimement liées aux interactions intergranulaires et à la distribution spatiale des grains [16]. La valeur du coefficient de couplage ME dans des composites à base de matériaux ferroïques - ferroélectrique et ferromagnétique (magnétostrictif) - dépend de l'interaction entre les deux phases mises en jeu. La dépendance de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique (et vice versa) est fonction d'un gradient de contrainte et donc de la connectivité entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive : plus la connectivité est élevée, plus le transfert de la contrainte est idéal. L'intérêt des NCs granulaires en vue de réaliser un couplage ME provient également du rapport surface à volume qui est exacerbé : l'augmentation des interactions entre les deux phases considérées doit permettre d'augmenter significativement le couplage ME.

Dans l'objectif de modéliser les propriétés de transport d'une onde électromagnétique dans ce type de nanostructures, des études préliminaires des propriétés micro-ondes de NCs contenant des particules de Ni, Co, ZnO et γ -Fe₂O₃ ont été effectuées [1–4, 10–12, 17]. Une des conclusions majeures de ces études a été de montrer que les modèles analytiques standards ne peuvent pas prédire le comportement électromagnétique effectif de NCs. Cela est principalement dû à l'absence de la prise en compte des effets de surface et d'interface dans ces systèmes [1, 2, 10–12]. L'intérêt pour le développement théorique est motivé par le principe que les interactions magnétiques de surface peuvent augmenter fortement la réponse magnétique effective des nanostructures, par exemple l'augmentation de la coercitivité peut être associée à la réduction de la symétrie du cristal près de la surface et au désordre en surface [15, 18–21]. Les nanostructures Ni/ γ -Fe₂O₃, Ni/ZnO et γ -Fe₂O₃/ZnO sont des systèmes modèles pour étudier expérimentalement certains phénomènes fondamentaux liés aux interactions interparticulaires car l'aire spécifique de nanoparticules de γ -Fe₂O₃ est beaucoup plus élevée que celle du Ni, créant ainsi des contributions interfaciales (entre différentes phases magnétiques) très différentes. Du fait du rapport surface à volume élevé des objets nanométriques, le comportement des interfaces et des surfaces devient un facteur de contrôle prépondérant des propriétés physico-chimiques des nanostructures. Ceci est dû au confinement des électrons aux échelles nanométriques conduisant à des changements importants dans la distribution des bandes électroniques et donc générant des effets de surface et des propriétés optiques, électromagnétiques, et de transports significatifs.

Le fort potentiel des nanomatériaux pour la spintronique [22, 23], l'enregistrement magnétique [24] ou encore la magnéto-optique [25, 26] ont suscité un intérêt considérable dans l'étude de composites du type métal/diélectrique. Il existe de nombreux cas pour lequel le contrôle des propriétés micro-ondes de NCs est intéressant, par exemple, en ajustant les paramètres d'interaction d'échange entre les différents constituants du composite, ou à l'aide d'un couplage aimant-

tation/polarisation dans des composites ferroïques par le biais de la propriété produit [27–31]. Récemment, plusieurs approches pour atteindre cette propriété de "magnétoélectricité" à des fréquences micro-ondes ont été proposées [8,23,32]. Les propriétés magnétiques des nanophases sont déterminées par le type de particules d'une part, et par la distribution spatiale des agrégats d'autre part. De façon prospective, la capacité de sonder le couplage ME à l'échelle nanométrique dans des NCs représente une opportunité de développer des dispositifs hyperfréquences à base de matériaux magnétiques et ainsi favoriser le développement de dispositifs originaux pour la nanoélectronique.

1.2 Le couplage ME

1.2.1 Quelques définitions

Ce qui suit a pour objectif de définir la terminologie liée aux matériaux multiferroïques et à leurs propriétés recherchées. La définition des multiferroïques est en général étendue à la présence de phases antiferroïques constituées en sous-réseaux dont le paramètre d'ordre s'annule macroscopiquement. Il n'est pas rare non plus de trouver dans la littérature un amalgame entre les matériaux monophasés multiferroïques et les composés à effet ME.

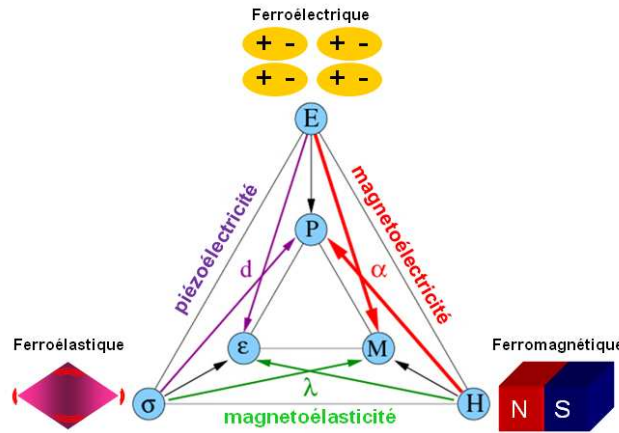


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant le principe des effets ME intrinsèque et extrinsèque qui sont définis respectivement par le couplage direct entre les paramètres d'ordre magnétique et électrique et le couplage indirect entre ces deux paramètres via un gradient de contrainte élastique (piézoélectricité et magnétostriction) [33].

Un matériau monophasé est dit multiferroïque quand il présente au moins deux phases ferroïques primaires simultanément. Les phases ferroïques primaires sont les suivantes : ferromagnétique, ferroélastique et ferroélectrique. Chacune de ces phases est définie respectivement par la présence à la rémanence d'une aimantation, d'une déformation mécanique, et d'une polarisation. Il existe d'autres phases ferroïques, ainsi les phases antiferroélectrique et antiferromagnétique

qui présentent respectivement une polarisation et une aimantation macroscopique nulle par la présence de sous-réseaux de dipôles et de spins compensés. Certains matériaux magnétiques possèdent des sous-réseaux non compensés (ferrimagnétique) qui induisent la présence d'une aimantation macroscopique non nulle. La dernière phase ferroïque présente un paramètre d'ordre défini par un vecteur moment toroïdal, c'est la phase ferrotoroïdique. Ce moment toroïdal est induit par des vortex magnétiques à l'état de rémanence.

Quelle est l'origine du couplage ME dans les matériaux monophasés multiferroïques ? Dans ces matériaux, c'est le couplage entre les différents paramètres d'ordre qui produit l'effet ME. De façon générale, le couplage ME considère l'ensemble des interactions entre les paramètres d'ordre électrique (piézoélectricité) et magnétique (magnétostriction), qu'elles soient directes ou indirectes, linéaire ou pas. La figure 1.2 illustre les trois phases ferroïques primaires ainsi que leur paramètre d'ordre associé. Le couplage ME dans les matériaux monophasés multiferroïques (que l'on nommera par la suite : couplage ME intrinsèque) est défini par une dépendance de la polarisation sous l'action d'un champ magnétique extérieur et réciproquement.

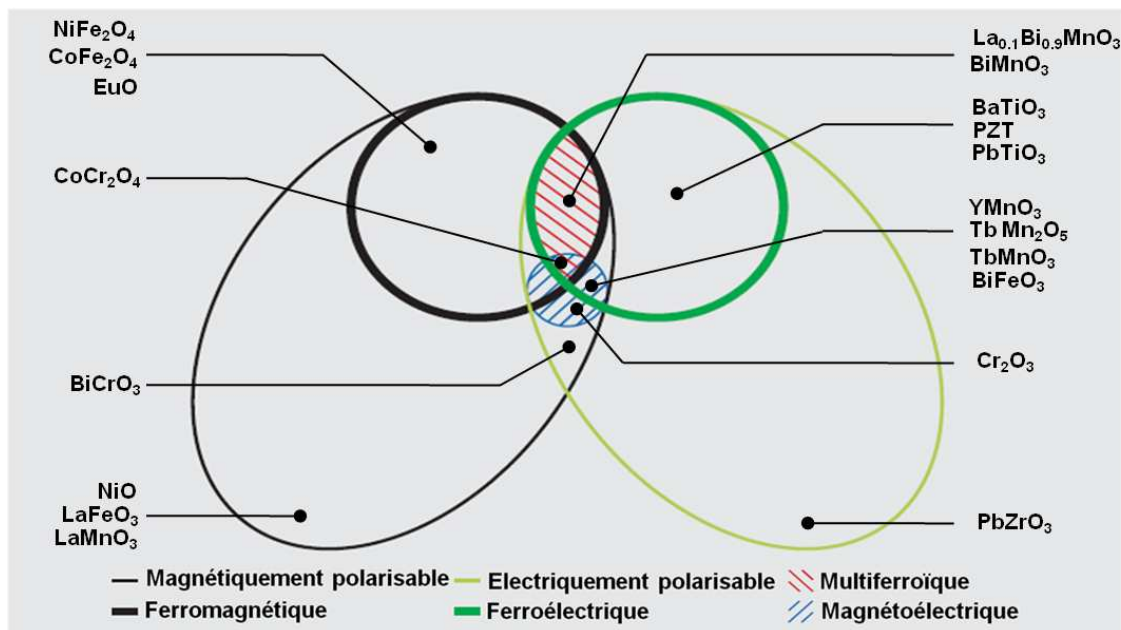


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase des composés ferroïques [34].

Les matériaux purement multiferroïques sont assez rares. La littérature a permis d'en identifier environ une soixantaine. L'existence de composés monophasés multiferroïques qui présentent une phase électrique et magnétique est encore plus restreinte, le BiMnO_3 en est un des rares exemples, voir figure 1.3. Le magnétisme est généralement issu des électrons de la couche $3d^n$ avec n non nul, or la ferroélectricité provient habituellement d'un déplacement de charges d'un ion $3d^0$ [35]. Les deux semblent incompatibles. C'est la raison pour laquelle, la plupart des multiferroïques sont ferroélastiques, ferroélectriques et/ou ferrotoroïdiques. La figure 1.3 présente

la correspondance entre les différents types de matériaux magnétiques et électriques. Tous les matériaux qui présentent un effet ME ne sont pas forcément multiferroïques, par exemple le composé antiferromagnétique Cr_2O_3 est ME mais n'est pas multiferroïque. La réciproque se vérifie également. En effet, le composé BiFeO_3 présente un ordre ferroélectrique commensurable [36] et un ordre antiferromagnétique incommensurable [37] à température ambiante. Par conséquent, l'effet ME linéaire est théoriquement nul, seuls les effets ME non-linéaires sont observés [38] à cause des contraintes de symétrie liées à la structure cycloïdale [39]. On reviendra sur le BiFeO_3 pour illustrer le rôle de la symétrie magnétique et cristalline dans l'apparition de l'effet ME dans les matériaux multiferroïques présentant des propriétés électriques et magnétiques.

1.2.2 Historique de l'effet ME : des multiferroïques aux composites ferroïques

L'identification de l'effet ME provient d'études menées par Röntgen en 1888. Celui-ci a découvert que le déplacement d'un matériau diélectrique placé dans un champ électrique (voir la figure 1.4) induisait un champ magnétique [40]. Dix sept ans plus tard, Wilson [41] met en évidence la présence d'un effet réciproque en observant la création d'un champ électrique induit par le mouvement d'un matériau diélectrique placé dans un champ magnétique. En 1894, Pierre Curie

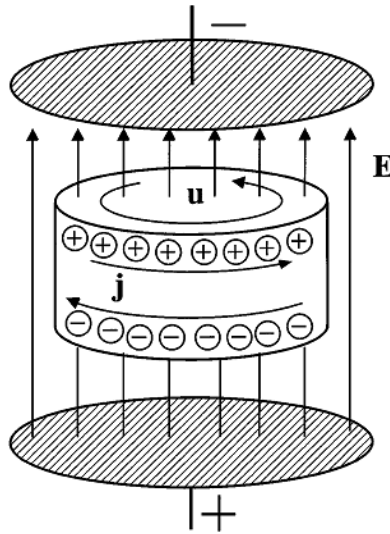


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de l'expérience de Röntgen extrait de [40]. Le principe consiste à faire tourner à la vitesse u un matériau diélectrique dans un condensateur chargé. Les charges de surface mobiles du milieu polarisé induisent un courant j qui génère à son tour un champ magnétique.

évoque la possibilité d'obtenir un comportement ME intrinsèque dans un cristal² en se basant sur des considérations de symétrie [42] : "Les conditions de symétrie nous permettent d'imaginer qu'un corps à molécule dissymétrique se polarise peut-être magnétiquement lorsqu'on le place dans un champ électrique" (Curie, 1894). L'adjectif "magnétoélectrique" (ME) suggéré par De-

2. sans utiliser le protocole de Röntgen

by [43] n'est apparu que quelques années plus tard, bien après les premiers essais de mise en évidence expérimentale d'un effet ME linéaire (sans succès). Ce n'est qu'en 1960, que Landau et Lifshitz [44] suggèrent la possibilité d'induire une polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique dans certaines classes cristallines magnétiques. La réponse ME est alors associée à un ordre magnétique brisant la symétrie par renversement du temps, malgré l'identification précoce de l'importance de la symétrie proposée par Curie en 1894. Nous reviendrons un peu plus tard sur cette notion de renversement du temps et des conditions de symétrie. Les études menées par I.E. Dzialoshinskii [45] et V. L. Indenbom [46] ont permis d'établir une liste des groupes de symétries cristallines magnétiques pour lesquelles l'effet ME est autorisé. I.E. Dzialoshinskii [45] est à l'origine de la première prédiction d'un effet ME dans Cr_2O_3 (qui n'est pas multiferroïque). Un effet ME dans ce composé a été démontré expérimentalement par Astrov et Folen par l'observation d'une dépendance de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique [47] et vice versa [48], respectivement. Cette première observation de l'effet ME a déclenché un engouement considérable en raison du potentiel de cette propriété pour les applications technologiques. Après une décennie de travaux intenses, d'un point de vue expérimental et théorique, l'état de l'art sur l'électrodynamique de structures ME a été résumé en 1970 par O'Dell [49]. Cependant, vers la fin des années 70, l'intérêt envers les composés ME s'est essoufflé. Le nombre restreint de composés ME, les faibles valeurs du couplage entre M et P , les difficultés rencontrées pour le développement d'applications utiles et la compréhension limitée sur l'origine microscopique du comportement ME ont détourné de nombreux chercheurs de cette thématique.

En 1972, Van Suchtelen [50] propose le concept de "propriété produit" dans des matériaux composites biphasés, qui résulte d'un couplage élastique entre les deux phases considérées, l'une piézoélectrique, et l'autre magnétostrictive. Dans ce cas, le couplage est mécanique et ne correspond pas à un couplage direct entre les paramètres d'ordre P et M . Si un champ magnétique est appliqué sur ce matériau composite alors :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial H} = e^m, \quad (1.1)$$

pour la phase magnétique, et

$$\frac{\partial P}{\partial \sigma} = d, \quad (1.2)$$

pour la phase piézoélectrique ; où σ correspond à la contrainte et e^m et d sont respectivement les coefficients piézo-magnétique³ et piézoélectrique⁴. Par conséquent, un matériau composite biphasé peut être caractérisé par :

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha = K_c e^m d, \quad (1.3)$$

3. qui décrit une dépendance de la contrainte sous l'action d'un champ magnétique défini par une fonction linéaire (quadratique pour le coefficient de magnétostriction) et vice versa.

4. qui décrit une dépendance de la contrainte sous l'action d'un champ électrique défini par une fonction linéaire et vice versa.

où K_c est facteur de connectivité entre les deux phases (compris entre 0 et 1) [51], et α correspond au coefficient de couplage ME dans le composite. Peu de temps après, des scientifiques du laboratoire Philips [52–54] J. Van Den Boomgaard, D. R. Terrell et *al.* ont mis en évidence un coefficient de couplage ME $\frac{\partial E}{\partial H} = 130$ mV/cmOe à température ambiante dans des céramiques composites de BaTiO₃/CoFe₂O₄. Le coefficient ME obtenu est alors cent fois plus grand que celui d'un multiferroïque monophasé. Cette observation n'a pas permis de relancer les activités de recherches dans ce domaine en raison de la complexité de mise en oeuvre de ce type de céramique. A cette époque, les composites ME n'attirent pas l'attention, et le champ de recherche sur les composés ME restera peu actif pendant plus d'une dizaine d'années.

Au début des années 90, le groupe de Newnham [55] se lance dans l'élaboration de céramiques ferrite/BaTiO₃ et ferrite/Pb(ZrTi)O₃ par une procédure d'agglomération (frittage). Les composites céramiques agglomérés étaient beaucoup plus faciles et rentables à fabriquer par rapport aux composés eutectiques⁵ proposés par J. Van Den Boomgaard, D. R. Terrell et *al.* en 1974. Cependant, ces céramiques présentent un coefficient de couplage moins important que celui observé dans les céramiques BaTiO₃/CoFe₂O₄ [52–54]. Malgré la faiblesse du couplage observé dans ces études [55], celles-ci ont inspiré des travaux théoriques sur les céramiques à effet ME.

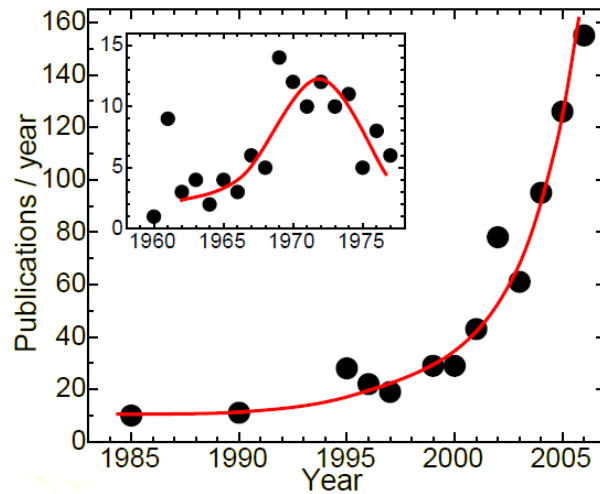


FIGURE 1.5 – Évolution du nombre de publications contenant le terme "magnetoelectric" recensées par Web of Science

La figure 1.5 illustre l'évolution du nombre de publications contenant le terme ME. La renaissance des activités de recherches sur l'effet ME dans les composites ferroïques apparaît à partir du début de ce siècle. Divers composés céramiques ont été étudiés depuis cette date, voir tableau 1.1. Le maximum de couplage a été observé dans des céramiques multi-couches (Terfenol-D/PZT) par J. Ryu en 2001 avec un coefficient $\alpha = 4800$ mV/cmOe [56].

5. Ce dit d'un mélange de corps solides dont la fusion se fait à température constante, comme celle des corps purs.

Structure des céramiques	Matériaux	α mV/cmOe)	Réf.	année
Composite	BaTiO ₃ et CoFe ₂ O ₄	50	[53]	1974
Composite	Terfenol-D et PZT (polymère)	42	[57]	2002
Multicouches de composites	Terfenol-D (polymère)/ PZT (polymère)	3000	[58]	2004
Multicouches	Terfenol-D/PZT	4800	[56]	2001
Multicouches	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /PZT	60	[59]	2002
Multicouches	NiFe ₂ O ₄ /PZT	1400	[59]	2002

TABLE 1.1 – Coefficient de couplage ME dans un système à deux phases. PZT (Pb(Zr,Ti)O₃ en BaTiO₃ sont piézoélectriques, et Terfenol-D, manganites et ferrites sont magnétostrictifs [34].

L'étude de ces nouveaux matériaux a été rendue possible grâce aux nombreux progrès réalisés dans le domaine de la théorie permettant d'expliquer les propriétés observées, ainsi que par les techniques nouvelles d'élaboration de matériaux. La plupart des composites biphasés sont des céramiques, des couches minces, ou des céramiques piézoélectrique et magnétostrictive en couches mais très peu d'études concernent les composites nanostructurés à base de nanoparticules compactées. Le coefficient de couplage ME, $\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha = K_c e^m d$, est proportionnel au coefficient magnétostrictif (ou piézomagnétique) et piézoélectrique mais il est surtout intimement lié au couplage interfaciale entre les deux phases mises en jeu. Comme il a été évoqué précédemment, le rapport surface à volume des nanoparticules augmente considérablement par rapport à l'état massif, ce qui suggère que l'effet ME de composites nanostructurés est bien supérieur à celui d'un mélange de deux phases condensées en contact du type empilement de couches minces.

1.2.3 Aspects théoriques

L'expression de l'énergie libre et les conditions de symétrie sont présentées ci-après afin de mettre en évidence les limitations des composés monophasés multiferroïques en vue d'obtenir un effet ME.

1.2.3.1 Énergie libre : développement de Landau

L'effet ME illustre le couplage entre les paramètres d'ordre électrique (piézoélectricité d) et magnétique (magnétostriction λ). L'expression de l'énergie libre F permet de remonter au coefficient de couplage ME. Soit un composé présentant les phases ferromagnétique et ferroélectrique :

$$F = F_0 - P_i^r E_i - M_i^r H_i, \quad (1.4)$$

où E_i et H_i correspondent aux champs électrique et magnétique, respectivement, tandis que P_i^r et M_i^r sont respectivement la polarisation et l'aimantation à la rémanence. L'équation 1.4 décrit des systèmes dits ferroïques primaires. Pour des ferroïques secondaires, l'expression de F est :

$$F = F_0 - P_i^r E_i - M_i^r H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j \dots, \quad (1.5)$$

Le terme, $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j$ décrit la contribution résultant de la réponse électrique sous l'action d'un champ électrique, où ε_0 et ε_{ij} correspondent respectivement à la permittivité du vide et à sa valeur relative. Le terme $\frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j$ est l'équivalent magnétique du terme précédent avec μ_0 et μ_{ij} , la perméabilité magnétique du vide et sa valeur relative, respectivement. L'énergie libre peut être développée en considérant des ordres supplémentaires [23,34,60] :

$$F = F_0 - P_i^r E_i - M_i^r H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_i - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k \dots \quad (1.6)$$

Le terme α_{ij} représente le tenseur de susceptibilité ME au premier ordre. Il correspond au couplage ME linéaire entre la polarisation et l'aimantation. L'effet peut se développer aux ordres supérieurs par les tenseurs β_{ijk} et γ_{ijk} . La dérivée de l'équation 1.6 par rapport au champ électrique et au champ magnétique permet d'estimer la polarisation :

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^r + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_i + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k \dots, \quad (1.7)$$

et l'aimantation :

$$M_i = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^r + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k \dots \quad (1.8)$$

Un matériau multiferroïque qui est ferromagnétique et ferroélectrique est de nature à présenter un effet ME linéaire significatif avec α_{ij} borné par la moyenne géométrique des tenseurs diagonalisés ε_{ii} et μ_{jj} tel que :

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}. \quad (1.9)$$

L'équation 1.9 [61] est obtenue à partir de l'équation 1.6 en modifiant les conditions de départ de celle-ci. Si on prend le cas d'un matériau non ferroïque, qui par définition ne présente pas de polarisation et d'aimantation rémanente, alors les termes F_0 , $P_i^r E_i$ et $M_i^r H_i$ sont nuls. On force les trois termes suivants à être supérieur à zéro [34] : $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_i \geq 0$. Dans cette équation, les termes de couplage d'ordre supérieur sont ignorés.

Sous l'action d'un champ (magnétique ou électrique) constant, la réponse linéaire d'un composé ME est décrite par la susceptibilité α . D'après l'expression 1.9, pour obtenir un fort couplage ME linéaire, il faut que le composé possède à la fois une permittivité et une perméabilité élevées. Cependant, il existe aussi des multiferroïques ayant des valeurs faibles de la permittivité

et/ou de la perméabilité magnétique pour lesquels l'effet quadratique peut dominer l'effet linéaire (BiFeO_3). L'équation 1.9 permet d'obtenir une limite de l'effet ME linéaire dans les matériaux monophasés multiferroïques. Dans la partie qui suit nous allons voir l'importance des conditions de symétries magnétiques et cristallines dans l'observation d'un effet ME dans les multiferroïques.

1.2.3.2 Symétrie magnétique et cristalline

Un composé multiferroïque de type ferroélectrique/ferromagnétique présente une polarisation et une aimantation rémanente. La figure 1.6 représente l'influence de l'existence des symétries de renversement du temps et d'inversion spatiale sur un matériau ferromagnétique (a), ferroélectrique (b) et multiferroïque (c) présentant ces deux phases primaires ferroïques. La réalisation d'un effet ME est possible si la symétrie du matériau multiferroïque que l'on considère ne présente ni centre d'inversion spatiale, ni centre de renversement du temps.

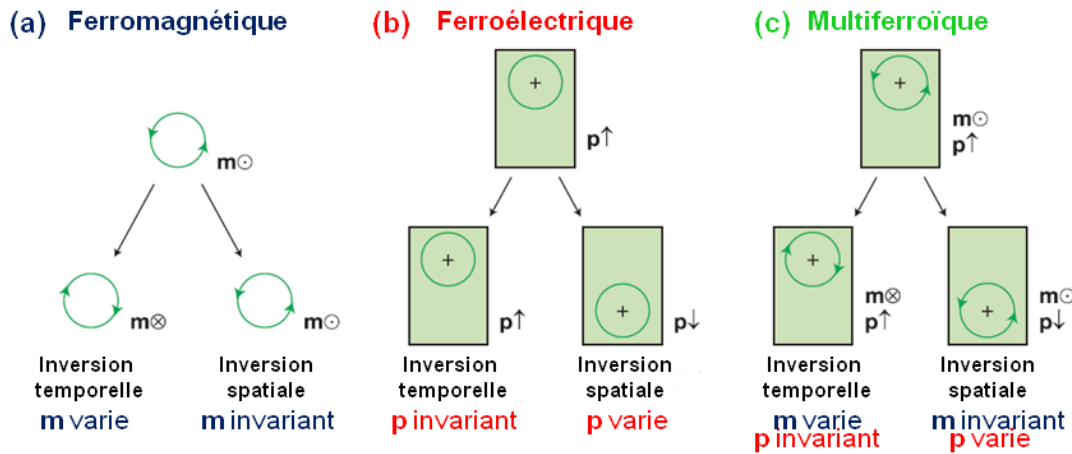


FIGURE 1.6 – Symétrie par renversement du temps et inversion spatiale dans les ferroïques. (a) : ferromagnétique. Une inversion spatiale ne produit pas de changement, mais un renversement du temps renverse l'aimantation \mathbf{m} . (b) : ferroélectrique. Il n'y a pas de dépendance en fonction d'un renversement du temps, mais une inversion spatiale renverse la polarisation \mathbf{p} . (c) Les multiferroïques qui sont ferromagnétique et ferroélectrique possèdent aucune symétrie (spatiale et temporelle) [34].

La symétrie de renversement du temps provient du fait que les charges (densité de charges $\rho \propto P$) et les courants (densité de courants $j \propto m$) se comportent différemment sous l'action de l'inversion $t \rightarrow -t$ [62]. Considérons le cas des matériaux magnétiques. Lorsque $t \rightarrow -t$, alors $j \rightarrow -j$. Quel est l'impact de cette transformation sur des composés magnétiques de natures différentes (paramagnétique, diamagnétique, ferromagnétique, ...) ? Lorsqu'un matériau ne possède pas de moment magnétique, j est nul et par conséquent cette transformation ne change pas l'état du corps. En revanche pour les matériaux ferromagnétiques qui ont une aimantation macroscopique non nulle, et les matériaux antiferromagnétiques dont l'aimantation macroscopique est nulle,

Caractéristiques	Inversion spatiale ?	Renversement du temps ?
Ferroélastique	oui	oui
Ferroélectrique	non	oui
Ferromagnétique	oui	non
Multiferroïque	non	non

TABLE 1.2 – Inversion spatiale et renversement du temps des phases ferroïques primaires

alors la transformation change l'état, et dans ce cas $j \neq 0$. Lorsque l'on effectue le renversement du temps sur la densité de charge ρ , celle-ci reste toujours invariante.

Pour résumer, on notera que les paramètres d'ordre concernés par l'effet ME n'ont pas les mêmes symétries : l'aimantation est invariante par la symétrie d'inversion spatiale, mais est sensible à un renversement du temps. Pour la polarisation, c'est le cas contraire qui apparaît, voir les figures 1.6 (a) et (b). Dans le cas de la ferroélectricité, l'inversion spatiale de la polarisation revient à avoir une structure non centro-symétrique. Mais comme la figure 1.6 (b) l'indique, cette condition n'est pas suffisante pour générer l'effet ME, il faut de plus une structure polaire. C'est à dire que les symétries du système doivent permettre le déplacement des centres de distributions des charges électriques positives et/ou négatives selon un axe commun à toutes les charges.

Quelles sont les conditions de symétrie pour réaliser un effet ME ? L'énergie libre (équation 1.6) est invariante par les deux brisures de symétrie considérées précédemment : dans les ferroïques primaires, les termes d'aimantation/polarisation multipliés par le champ magnétique/électrique sont autorisés. Pour le terme de couplage ME, par contre, le renversement du temps mais aussi l'inversion spatiale inversent le produit $E_i H_i$. Pour respecter la symétrie de l'énergie libre, il est nécessaire que le tenseur α_{ij} soit invariant par les symétries du système [62]. Les conditions de symétrie magnétiques nécessaires à l'apparition d'un effet ME sont décrites dans les groupes de Shubnikov. Parmi les 122 groupes de Shubnikov, il existe 31 classes magnétiques cristallines qui autorisent des propriétés de multiferroïcité de type ferroélectrique/magnétique. Seules 19 d'entre elles autorisent l'observation d'un effet ME linéaire et toutes autorisent l'observation d'un effet ME quadratique. Ces 31 classes cristallines sont répertoriées dans le tableau 1.3.

Concernant l'effet ME, l'invariance par symétrie d'inversion spatiale est assurée par le terme quadratique en champ électrique $H_i E_j E_k$. Par contre la symétrie de renversement du temps est conservée ; il faut donc, pour avoir cet effet, un système appartenant à un groupe pour lequel le renversement du temps ne soit pas une opération de symétrie, rendant le produit $\gamma_{ijk} H_i E_j E_k$ invariant par renversement du temps.

Cette description générale de l'effet ME dans les matériaux multiferroïques a permis de mettre

Ordre magnétique	Ordre électrique	Effet ME linéaire autorisé	Groupes de Shubnikov
D/P/AFM	FE	non	1', 21', m1', mm21', 41', 4mm1', 4mm1', 31', 3m1', 61' 6mm1'
AFM	FE	non	6', 6'mm'
AFM	FE	oui	4', 4'mm', mm2, 4mm, 3m, 6mm
FM/FIM	FE	oui	m'm'2, 3m', 4m'm', 6m'm', 1, 2, 3, 4, 6, m, 2', m', mm'2'

TABLE 1.3 – Liste des 31 classes cristallines magnétiques qui autorisent des propriétés de multiferroïcité (linéaire et quadratique). D=diamagnétique, P=paramagnétique. FM/AFM/FIM=ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique, respectivement. FE=ferroélectrique

en évidence plusieurs limitations dans l'observation de cette propriété :

(i) La présence simultanée des phases ferroïques primaires (ferromagnétique et ferroélectrique) dans un composé est restreinte à quelques multiferroïques. De plus, cette condition n'est pas suffisante pour réaliser une effet ME, il faut que certaines conditions de symétrie (renversement du temps et inversion spatiale) soient respectées pour que l'invariance de l'énergie libre soit assurée.

(ii) Le couplage ME linéaire α_{ij} est borné par $\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}$, ce qui implique que l'amplitude de ce couplage dépend des niveaux de permittivité et de perméabilité magnétique, plus μ et ε sont élevés, plus le couplage est grand.

L'absence de ces limitations dans les matériaux composés de phases ferroïques primaires ainsi que la liberté dans le choix des constituants, des caractéristiques électriques et magnétiques, et du protocole d'élaboration ont contribué à la renaissance de la magnétoélectricité dans les activités de recherches.

1.2.4 Les composites ME

Dans la logique de notre présentation, nous considérons maintenant le couplage ME extrinsèque décrit par la propriété produit suivante :

$$\text{EFFET ME} = \frac{\text{Électrique}}{\text{Mécanique}} \times \frac{\text{Mécanique}}{\text{Magnétique}} \quad (1.10)$$

L'application d'un champ magnétique (voir équation 1.10) sur le composite induit une déformation de la phase magnétostrictive qui active à son tour la piézoélectricité, et par conséquent génère une différence de potentiel. Idéalement, à l'aide de cette propriété, il est possible de contrôler la permittivité d'un composite ME sous l'action d'un champ magnétique, et par commutativité, la perméabilité magnétique sous l'action d'un champ électrique. La figure 1.7 présente les

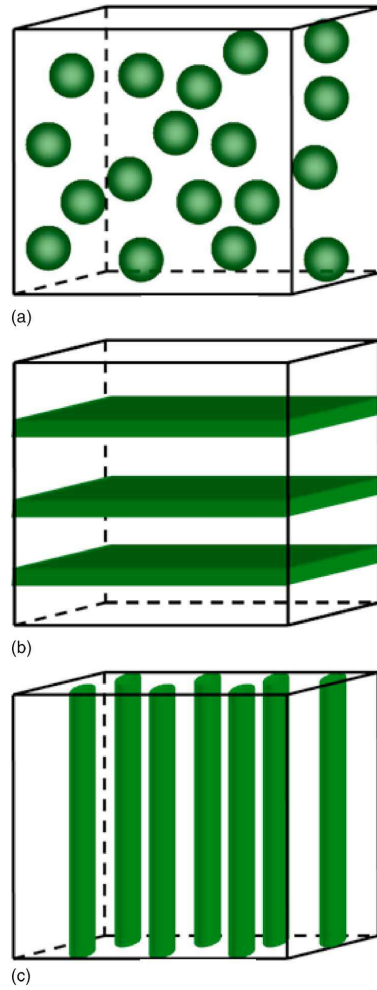


FIGURE 1.7 – Trois exemples de composites ME extrinsèques ayant des connectivités différentes entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive. (a) Composite à base de grains. (b) Composite sous la forme d'un empilement de couche. (c) Composite à base de plot magnétique dans une matrice piézoélectrique.

principales configurations d'élaboration de composite ME rencontrées dans la littérature : (a) céramiques à base de particules piézoélectrique (p) et magnétostrictive (m), (b) empilement de couches p et m , et (c) composites à base de plots m enrobés dans une matrice p .

1.2.4.1 Les céramiques

La mise en évidence d'une dépendance de la polarisation (resp. aimantation) sous l'action d'un champ magnétique (resp. électrique) non pas dans un matériau multiferroïque monophasé, mais dans un composite à base de phases ferroïques adaptées est à l'origine d'un regain d'attention concernant l'effet ME [52–54]. Dans les années 90, Newnham et *al.* [55] ont suggéré l'utilisation d'un protocole de fabrication moins élaboré que celui proposé par J. Van Den Boomgaard, D. R. Terrell et *al.*. Le processus d'agglomération conventionnel (frittage) pour la fabrication de céramique composite ME à base de mélanges d'une phase piézoélectrique et d'une phase magné-

tostrictive est plus facile et moins coûteux à mettre en oeuvre que le processus de solidification à composition eutectique [52–54]. Ce type de composite présente plusieurs avantages à commencer par le choix dans la sélection des phases ferroïques, des tailles de particules, ainsi que des paramètres de la procédure d'élaboration.

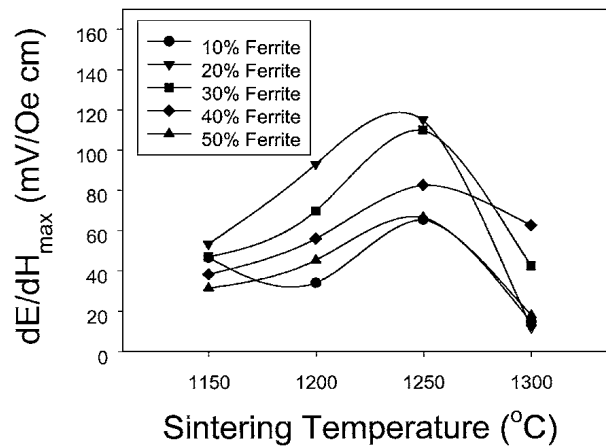


FIGURE 1.8 – Dépendance du coefficient de couplage ME d'une céramique du type $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ (configuration (a) de la figure 1.7) en fonction de la composition et de la température de frittage [63].

Les céramiques à base de particules (1.7 (a)) présentent de nombreux avantages, mais le couplage ME est moins élevé [55] que dans les composites proposés dans les références [52–54]. Les nombreuses activités de recherches dans ce domaine ont permis d'obtenir des coefficients de couplage ME compris entre 10 et 100 mV/cmOe (à basse fréquence) en optimisant les paramètres d'élaboration par un contrôle précis de la procédure de frittage et de la composition. Ainsi, Ryu et *al.* [63] ont étudié l'effet de la température de frittage sur le comportement de la microstructure et sur les propriétés de couplage ME dans des composites à base de PZT et de ferrites de Ni. Il a été constaté que la température de frittage a un effet significatif sur le coefficient ME. La figure 1.8 illustre la dépendance du coefficient de couplage ME d'une céramique du type $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ en fonction de la composition et de la température de frittage [63]. Le maximum du coefficient de couplage ME observé est de 115 mV/cmOe à la fréquence de 1 kHz.

Le coefficient ME varie en fonction de la composition, de la taille des particules et du protocole d'élaboration [63–68]. L'approche théorique de l'effet ME a permis de définir un mode de résonance électromécanique (EMR) défini par la dépendance du couplage ME en fonction de la fréquence [69]. Le phénomène résonant apparaît dans un intervalle de fréquence compris entre 100 kHz et 10 MHz, bien plus faible que la résonance ferromagnétique [70]. Le coefficient dans ce type de céramique peut atteindre l'ordre du V/cmOe à la résonance. Jusqu'à présent les valeurs expérimentales sont plus faibles que celles prédites par la théorie. Ces différences sont principalement associées à l'interdiffusion et/ou à des réactions chimiques entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive lors de la procédure de frittage à haute température. De plus,

une augmentation de la porosité en raison d'une croissance brutale de la taille des grains peut affecter le coefficient ME. L'utilisation de forte température dans les procédés conventionnels donne lieu à la formation de phases non désirées par réaction chimique. Par exemple dans le cas d'un composite du type $\text{BaTiO}_3/\text{CoFeO}_4$, les composés $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaCo}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$, ainsi que du BaTiO_3 de structure hexagonale, apparaissent. Ces contributions dégradent les coefficients piézoélectrique et magnétostrictif ainsi que le transfert de contrainte entre ces deux phases. De plus, un cycle thermique de frittage inadéquat entre les phases mises en jeu peut nuire à la densification et conduit à la formation de micro-fissures.

Il a été suggéré que le maximum de la réponse ME apparaît pour des fortes fractions volumiques de ferrites ($f > 50 \text{ vol.}\%$) [6]. Toutefois, la percolation à une fraction volumique élevée de particules de ferrites (faible résistivité) dispersées de façon aléatoire rend la procédure d'alignement des moments dipolaires (poling) difficile en raison des problèmes liés à la conductivité. De plus la réponse ME est affectée par les courants de fuite. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer une bonne dispersion des particules de ferrite dans la matrice piézoélectrique afin de limiter les effets de connectivité dus à la percolation.

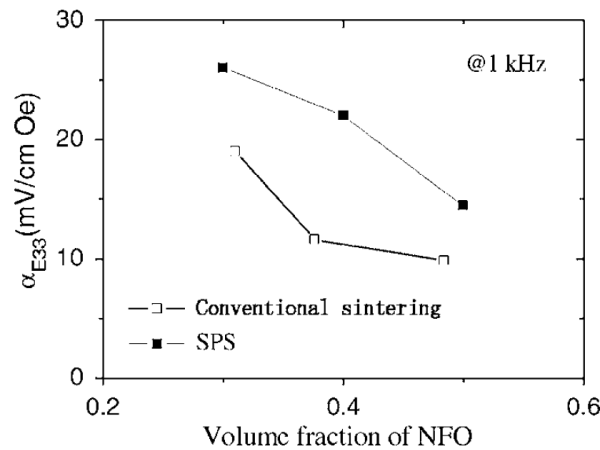


FIGURE 1.9 – Dépendance du coefficient ME d'une céramique du type $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ (configuration (a) de la figure 1.7) en fonction du protocole d'élaboration (classique ou par SPS) d'une part, et de la fraction volumique de NiFeO_4 d'autre part. La mesure du coefficient ME est effectuée à 1 kHz [60].

De nouvelles techniques d'élaboration ont été récemment employées pour remplacer le frittage conventionnel afin d'atteindre une densification élevée tout en évitant les réactions chimiques parasites entre les phases mises en jeu : le compactage à chaud [71], et le frittage dynamique SPS⁶ [72, 73]. Les échantillons élaborés par ces deux techniques conduisent à une amélioration de la réponse ME par rapport aux composites issus des méthodes conventionnelles de frittage. Par exemple, la méthode SPS permet d'élaborer des composites céramiques ME avec une forte densité (99% de la densité théorique [72]) et une absence d'impureté. La densification rapide ($\approx 5 \text{ min}$)

6. SPS : Spark Plasma Sintering

Phase piézoélectrique	Phase magnétique
BaTiO ₃	Ferrites de Ni (NiFeO ₄)
PZT	Ferrites de Co (CFO)
Pb(Mg,Nb)O ₃ (PMN)	Ferrites de Li (LFO)
PbTiO ₃ (PTO)	Ferrites de Cu, Ferrites de Mn
(Sr,Ba)Nb ₂ O ₅	YIG
	(La,M)MnO ₃ (M=Ca,Sr)

TABLE 1.4 – Différents composés piézoélectriques et magnétostrictifs utilisés dans l'élaboration de composites céramiques stratifiés ME [60].

et les faibles températures utilisées (comparativement au processus de frittage conventionnel) au cours du processus SPS diminuent la possibilité de produire des réactions indésirables. La figure 1.9 représente la dépendance du coefficient ME d'un composite du type NiFeO₄/PZT (configuration (a) de la figure 1.7) en fonction de la fraction volumique de NiFeO₄ élaboré par différentes techniques (classique ou par SPS) [60]. Par rapport au frittage conventionnel, le SPS conduit à une amélioration évidente du coefficient de couplage ME. Cette technique d'élaboration présente de nombreux avantages : densification élevée, rapidité d'élaboration, température relativement faible, avec en conséquence une diminution de l'interdiffusion, une absence de réaction chimique parasite, et une croissance moindre de grain. Cette croissance de grain moins élevée, avec une densité relative de 99.00 %, permet d'augmenter le couplage ME du fait de l'accroissement des interactions interfaciales entre les phases mises en jeu (augmentation du rapport surface à volume par rapport au technique de frittage conventionnel) sans pour autant accéder à des tailles de particules inférieures à 70 nm à l'issue du protocole [74–77].

Comment réduire la conductivité dans les composites céramiques ? Le problème des courants de fuites due à la présence d'une forte concentration volumique de ferrite dans les céramiques à base de particules peut être éliminé en adaptant la configuration du composite en procédant à un empilement de couches p et m comme indiqué dans la figure 1.7 (b). Les composites céramiques stratifiés sont généralement fabriqués par la co-combustion des couches de ferrites de piézoélectrique à haute température. Le comportement ME dans ce type de céramique a été observé dans divers assemblages de composés, voir le tableau 1.4. Pour une combinaison similaire d'éléments p et m , les composites couche par couche proposent un couplage ME plus élevé que les céramiques à base de particules [60].

Srinivasan et *al.* [78] ont observé un couplage ME élevé de l'ordre de 400 mV/cmOe dans un composite basé sur un empilement de ferrite de Ni et de PZT. L'analyse théorique de ces résultats a mis en évidence le fait que la ferrite de Ni propose une connectivité parfaite avec le PZT

($k_c=1$, voir équation 1.3). Par conséquent, le couplage interfacial entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive est un paramètre important dans la sélection des éléments du composite. En effet, les composites céramiques à base de ferrite de Co [79] ou de manganite de La [59] avec du PZT présentent des coefficients de couplage ME inférieur (en comparaison du couplage dans $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ [78]). Ces valeurs de couplage ME sont attribuées à des facteurs de plus faible connectivité entre les phases mises en jeu ($k_c \leq 0.1$). Il a été montré que le paramètre de couplage interfacial dépend de l'inhomogénéité de la surface et des réactions chimiques entre les constituants durant la procédure de frittage.

Une autre différence remarquable entre les deux types d'arrangements ((a) et (b) de la figure) provient du fait que les céramiques stratifiées ont une anisotropie beaucoup plus élevée que celles des céramiques à base de particules. Srinivasan et *al.* [59,78,80] ont analysé les réponses ME longitudinale et transverse de PZT combiné avec des oxydes magnétiques. La figure 1.10 représente la

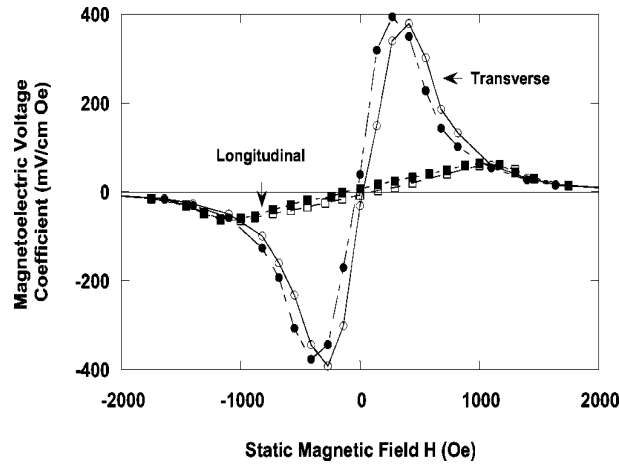


FIGURE 1.10 – Dépendance du coefficient de couplage ME transverse ($H_{dc} \perp$ au plan de l'échantillon) et longitudinal (H_{dc} dans le plan de l'échantillon) en fonction du champ magnétique statique d'un composite formé de 15 couches de NiFeO_4 et de 14 couches de PZT (de $14 \mu\text{m}$ chacune). Mesure à température ambiante [78].

dépendance des coefficients de couplage ME transverse et longitudinal en fonction du champ magnétique statique H d'un composite céramique en couches de NiFeO_4 et de PZT. La dépendance de l'effet ME n'est pas linéaire et présente des valeurs maximales pour des champs magnétiques spécifiques. Ces auteurs ont également constaté que le coefficient ME (α_{max}) transverse est plus élevé que l'effet ME longitudinal en raison de la dépendance des coefficients magnétostrictifs (piézoélectriques) en fonction de l'orientation du composite par rapport au champ magnétique (électrique) appliqué. De plus, ils ne présentent pas la même susceptibilité sous l'action d'un champ magnétique avec un champ $H_L(\alpha_{max})$ selon la configuration longitudinale supérieure au champ $H_T(\alpha_{max})$ de la configuration transverse. La saturation de l'effet magnétostrictif à fort champ conduit à une décroissance significative du coefficient de couplage ME. En examinant la

figure 1.10, on comprend mieux pourquoi on parle d'effet ME lorsque l'on définit simplement une dépendance de la polarisation (resp. aimantation) sous l'action d'un champ magnétique (resp. électrique). On ne peut pas définir un effet ME linéaire comme pour les matériaux multiferroïques monophasés du fait que la dépendance du coefficient magnétostrictif soit proportionnelle à H^2 .

La plupart des composites ME stratifiés ont une structure de type bicouche [81] à base de ferrites et de céramiques piézoélectriques mais on les rencontre également sous forme de sandwich [82,83] avec une couche de ferrite (céramique piézoélectrique) pris en sandwich entre deux couches céramiques piézoélectriques (ferrite). Les composites céramiques en bicouche et en sandwich présentent une dépendance du coefficient de couplage ME sous l'action d'un champ magnétique similaire à celle d'une structure en multi-couches. L'effet ME des composites céramiques en sandwich dépend significativement de l'épaisseur relative des deux phases mises en jeu [82].

Comme pour les céramiques à base de particules, l'interdiffusion d'éléments et les réactions chimiques [82,84] non-souhaitées se produisent lors du frittage des bicouches (sandwich, multicouche...) à haute température, ce qui conduit à la modification des propriétés des phases piézoélectriques et magnétiques détériorant le couplage ME.

Les composites céramiques stratifiés présentent un coefficient ME élevé en raison de la suppression des phénomènes de courant de fuite, en comparaison avec les composites céramiques à base de particules. Cependant, la température élevée de co-combustion nécessaire à l'élaboration de composites céramiques sous forme de couches piézoélectrique et magnétostrictive présentent les mêmes inconvénients que le processus de fabrication de céramiques ME à base de particules : interdiffusion, réactions chimiques parasites, croissance de grains, porosité.

1.2.4.2 Nanostructures : épitaxie et couches minces

Récemment, les couches minces à base de films ferroélectriques (BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT, et BiFeO_3) et magnétiques (CoFeO_4 , NiFeO_4 , et LCMO) ont suscité un engouement de la communauté scientifique. Les couches minces nanostructurées sont des systèmes modèles intéressants par comparaison avec les composites céramiques ME. Il est possible de modifier l'effet ME en induisant des contraintes sur le réseau cristallin des éléments mis en jeu et en faisant varier les interactions à l'interface par une modification des paramètres de dépôt. Ces matériaux offrent aussi la possibilité d'étudier les mécanismes physiques fondamentaux qui gouvernent l'effet ME aux échelles nanométriques. Comme pour les composites céramiques à base de phases piézoélectrique et magnétostrictive, le couplage ME est interprété par l'interaction élastique entre ces phases. Cependant, la contrainte mécanique résiduelle (liée au substrat et aux conditions de dépôt) et la bonne adhérence entre les phases ferroïques affectent significativement les interactions de couplage ME.

Dans la littérature, on rencontre trois types de composites nanostructurés élaborés par ces

techniques de dépôt (PLD, sputtering rf, etc) : (i) couches minces présentant une granulométrie (figure 1.7 (a)), (ii) empilements de couches p et m (figure 1.7 (b)) et (iii) plots M enrobés dans une matrice P (figure 1.7 (c)). Toutefois, peu d'articles concernent la configuration (i). Quelques exemples de structures (ii) et (iii) sont présentés ci-après.

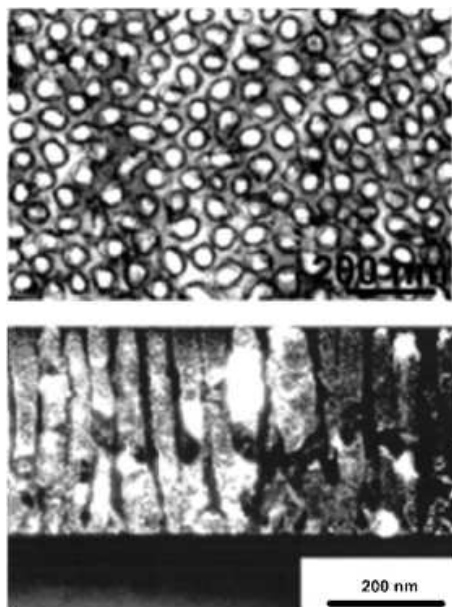


FIGURE 1.11 – Image TEM de nano plots de CoFeO_4 enrobés dans une matrice de BaTiO_3 [85].

Les hétérostructures verticales se composent d'une phase magnétique incorporée dans une matrice piézoélectrique par épitaxie. Un exemple a été proposé par Zheng et *al.* [85] avec un composite ME à base de plots magnétiques d'un diamètre compris entre 20 et 30 nm enrobés dans une matrice de film ferroélectrique de BaTiO_3 (voir la figure 1.11). D'autres combinaisons ont été également étudiées, par exemple des mélanges de $\text{PbTiO}_3/\text{CoFeO}_4$ [86] ou de $\text{BiFeO}_3/\text{CoFeO}_4$ [87] déposés sur un substrat monocristallin de SrTiO_3 . Les morphologies des phases présentes dans le film composite varient significativement avec l'orientation cristallographique du substrat et de la fraction volumique des phases [86, 88, 89]. Toutefois, l'élaboration et le contrôle de ces hétérostructures restent un défi technologique majeur. De récents travaux ont montré un couplage ME conséquent dans ces nanostructures, grâce à l'observation par MFM d'un renversement de l'aimantation sous l'action d'une inversion de la polarisation ferroélectrique [87, 90]. Ce couplage élevé résulte d'une augmentation significative du rapport surface à volume et donc d'un accroissement des surfaces d'interactions entre les phases p et m .

Bien que le couplage ME ait été observé par microscopie dans les nanostructures verticales [87, 90] par renversement de l'aimantation sous l'action d'une inversion de polarisation, les coefficients ME n'ont pas pu être mesurés directement en raison des courants de fuite résultant de la faible résistance des plots magnétiques.

Les hétérostructures horizontales présentent un effet ME plus faible que les structures en plots présentées ci-dessus en raison de la forte contrainte dans le plan provenant du substrat [91]. Mais ce type de structure possède plusieurs avantages par rapport à une configuration verticale : facilité du protocole de fabrication et disparition des courants de fuites (couche ferroélectrique). A titre illustratif, la figure 1.12 (b) présente la dépendance d'une différence de potentiel, δV , sous l'action d'un champ magnétique alternatif H_{ac} de films de NiFeO_4 et BaTiO_3 pur et d'une hétérostructure horizontale $\text{NiFeO}_4/\text{BaTiO}_3$ (figure 1.12 (a)). Les échantillons de NiFeO_4 et de BaTiO_3 pur ne présentent pas de différence de potentiel ($\delta V=0$) alors que pour la bicouche un δV induit par l'effet ME est observé.

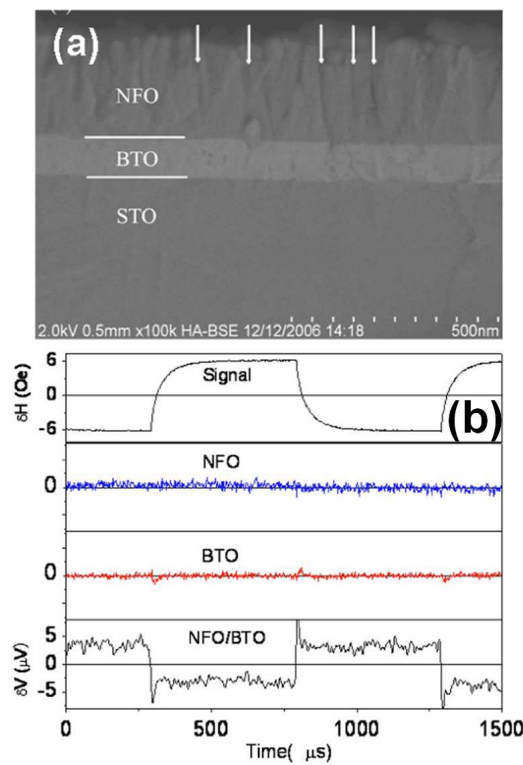


FIGURE 1.12 – (a) Image SEM d'une section transverse d'une hétérostructure à base de film de $\text{NiFeO}_4/\text{BaTiO}_3$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 . (b) Réponse ME (δV induit) de ce film sous l'action d'un champ magnétique alternatif H_{ac} appliqué dans le plan de l'échantillon. La fréquence de δH est de 1 kHz. Un champ magnétique statique de 100 Oe est appliqué parallèlement à H_{ac} [92].

Récemment, des hétérostructures horizontales ont été élaborées par croissance (épitaxie) d'un film ferroélectrique de PZT sur un monocristal de manganite magnétostrictive de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [93], et inversement, par croissance (épitaxie) d'un film magnétique de $\text{LaCa}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ sur un monocristal ferroélectrique (BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$ (PMN-PT)) [94,95]. La qualité de la croissance par épitaxie permet d'obtenir une connectivité idéale entre les paramètres de maille du monocristal et de la couche en croissance à condition de choisir des matériaux adaptés (paramètres de maille commensurables entre les deux phases). Par exemple, pour la structure

PZT/LSMO [93], le monocristal de manganite joue le rôle de substrat pour le film de PZT. Celui-ci sert à la fois de phase magnétostrictive, nécessaire à l'effet ME, mais aussi d'électrode pour appliquer ou mesurer une différence de potentiel. Une telle géométrie permet de maximiser l'efficacité du transfert de la contrainte magnétostrictive dans le plan du film de PZT/LSMO, jusqu'alors en partie annihilée par la contrainte induite par le substrat (par exemple, SrTiO_3).

1.2.4.3 Perspectives d'applications micro-ondes des matériaux ME

Nous avons rappelé précédemment quelles étaient les principales structures de composites ME à base de phases ferroïques. Chacune d'entre elles a révélé la présence d'un effet ME à température ambiante dépassant de plusieurs ordres de grandeur le coefficient de couplage ME d'un matériau multiferroïque monophasé. Ces composite ME peuvent servir de support à de nombreuses applications technologiques : capteurs de champ magnétique, transducteurs, filtres, oscillateurs, déphaseurs, dispositifs de mémoire, ect. A la résonance, le composite ME peut être utilisé comme un transducteur qui convertit le champ magnétique micro-onde en un champ électrique micro-onde. En raison du décalage de la fréquence de résonance dans un champ magnétique statique (ou un champ électrique statique), les matériaux composites ME sont très prometteurs dans la conception d'applications micro-ondes accordables électriquement (filtres, des oscillateurs, et des déphaseurs). En raison de la nature hystérétique de l'effet ME, ces composites peuvent également trouver des applications dans des dispositifs à mémoire [34]. Théoriquement, le couplage ME permettrait d'écrire (resp. lire) des données à l'aide d'un champ électrique (resp. magnétique). Ce type de matériau pourrait être implémenté en vue de réaliser des mémoires à quatre états ($\uparrow m, \uparrow p$) ; ($\uparrow m, \downarrow p$) ; ($\downarrow m, \uparrow p$) ; ($\downarrow m, \downarrow p$). Idéalement, on peut imaginer un mécanisme d'écriture à l'aide d'un champ électrique (comme dans les FeRAM) et sans avoir besoin d'un champ magnétique élevé (nécessaire dans les MRAM), et d'autre part une lecture de l'information nondestructive (comme pour les MRAM, contrairement aux FeRAM).

Une réponse ME linéaire a été également observée lorsque le composite est soumis à un champ magnétique alternatif superposé avec un champ magnétique statique. Les composites céramiques ME (par exemple, ferrite/composite céramique piézoélectrique) représentent une approche nouvelle pour construire une classe de dispositifs micro-ondes accordables du fait de la présence de plusieurs résonance : la résonance électromécanique de quelques centaines kHz et le résonance ferromagnétique dans le domaine fréquentielle du GHz. Un champ magnétique E appliqué sur un transducteur piézoélectrique (couplé à une ferrite) produit une déformation mécanique qui induit un décalage du champ de résonance ferromagnétique H_{res} [69,96]. L'application d'un champ électrique pour contrôler les propriétés magnétiques au lieu d'utiliser un champ magnétique présente certains avantages : (i) le processus est rapide car il n'y a pas d'inductance, et (ii) les champs électriques sont faibles ce qui permet de réduire la consommation et l'encombrement (absence

d'électro-aimant ou de bobines) du dispositif [97].

Dispositifs accordables : Dans le domaine micro-onde, l'effet ME peut être observé sous la forme d'un décalage de la raie RFM sous l'action d'un champ électrique extérieur [69,96,98]. A

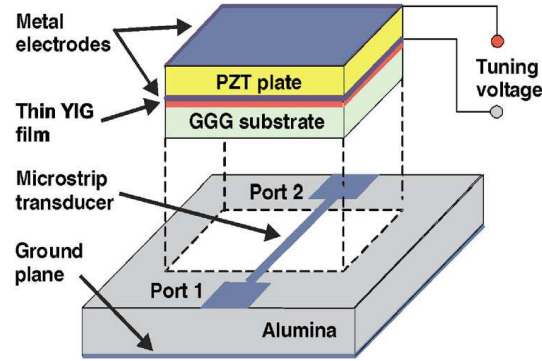


FIGURE 1.13 – Représentation schématique d'un dispositif micro-onde à base d'une bicouche YIG/PZT [98].

titre illustratif, la figure 1.13 représente le principe d'un dispositif micro-onde du type YIG/PZT qui peut être électriquement et magnétiquement accordable.

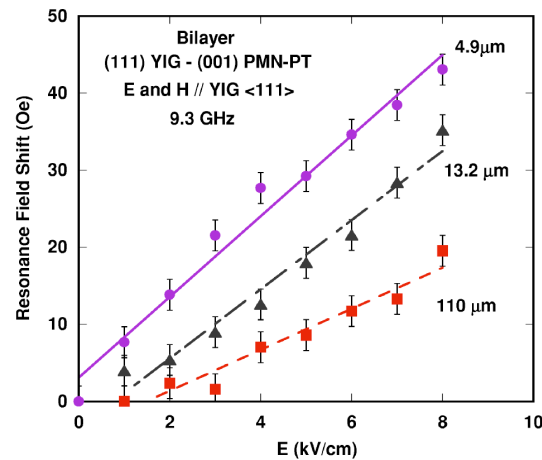


FIGURE 1.14 – Effet ME dans le domaine micro-onde (9.3 GHz) d'une bicouche de YIG et d'un cristal de PMN-PT. Le décalage du champ de résonance δH_E est mesuré sur le profil de la raie de résonance FM. L'effet est montré pour différentes épaisseurs de YIG [96]. Mesure à température ambiante.

La couche de PZT couplée à la couche de YIG subissant une contrainte mécanique sous l'action du champ électrique conduit à un décalage δH_E de la raie de résonance [98]. La figure 1.14 montre la dépendance d'un décalage du champ de résonance en fonction du champ électrique E d'une bicouche composée d'un film YIG épitaxié et d'un monocristal de PMN-PT. Si l'on convertit le décalage du champ δH_E pour passer dans le domaine fréquentiel, cela correspond à un décalage de l'ordre de 3 MHz/Oe. Ce décalage ME est déterminé par le couplage piézoélectrique

d et magnétostrictif λ . Plus d et λ sont élevés plus le décalage de la raie RFM sous l'action d'un champ électrique est important [60].

Résonateurs : Le composite ME de la figure 1.13 à base de YIG et de PZT est un résonateur. Ce type de dispositif est utile dans des applications hyperfréquences tels que les filtres passe-bande ou coupe-bande [96, 99, 100]. La figure 1.15 montre la dépendance du paramètre S_{11} en

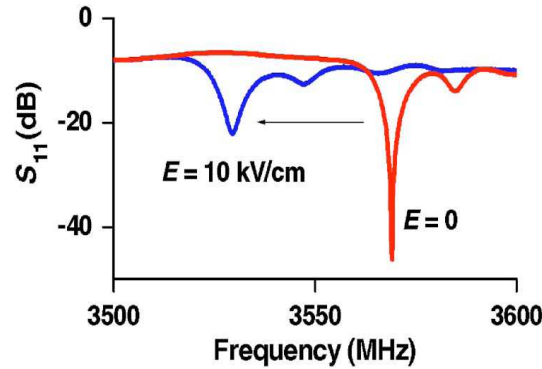


FIGURE 1.15 – Dépendance du paramètre S_{11} en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de champ électrique d'un dispositif résonant du type YIG/PMN-PT [99,100]. Un champ magnétique de 3010 Oe est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.

fonction de la fréquence pour différentes valeurs de champ électrique d'un dispositif résonant du type YIG/PMN-PT [99,100]. Un champ magnétique de 3010 Oe est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon durant la mesure afin d'observer la résonance du YIG dans la gamme de fréquence d'étude. L'application d'un champ électrique de 10 kV/cm permet de décaler la fréquence de résonance de 50 MHz vers les basses fréquences [99,100]. Ce décalage est cinq fois plus grand que la largeur de raie de résonance du film de YIG considéré. Le niveau élevé de susceptibilité de la résonance sous l'action d'un champ électrique peut conduire à la réalisation d'une nouvelle variété de dispositif hyperfréquence. Il est possible d'optimiser ce dispositif en modifiant le choix du matériau piézoélectrique et, par conséquent, des champs électriques, afin d'obtenir une accordabilité dans la gamme de fréquences comprises entre 0.5 et 1 GHz.

Filtres : Le filtre ME micro-ondes [99, 100] (voir la figure 1.16) est composé d'une couche diélectrique avec $\varepsilon=10$ (plan de masse) d'une épaisseur de 1 mm, d'une entrée et d'une sortie micro-ruban non-résonantes, et d'un composite ME. Le film de YIG de 110 μm a été déposé par épitaxie en phase liquide sur un substrat de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG). Le composite a été élaboré par simple collage d'un film de YIG avec un couche de PZT de 500 μm à l'aide d'une résine époxyde. La bicouche est placée entre les transducteurs (figure 1.16) et est soumise à un champ magnétique H parallèle au plan de l'échantillon (perpendiculaire aux lignes micro-rubans). La dépendance en fréquence des pertes L , c'est à dire la puissance transmise à travers le composite

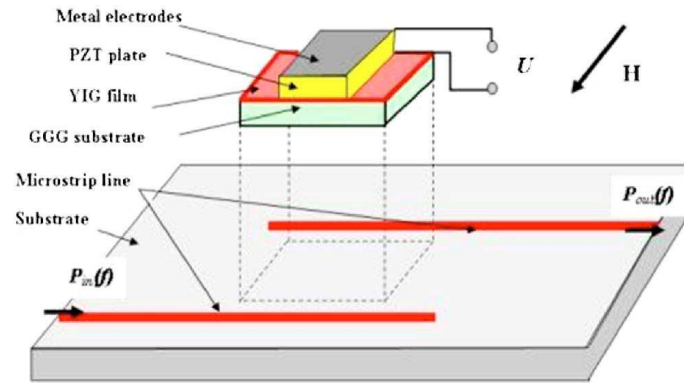


FIGURE 1.16 – Diagramme d'un filtre micro-onde ME.

ME, a été mesurée entre 4 et 10 GHz sous l'action d'un champ magnétique H et électrique E entre les bornes du PZT. Les résultats sont présentés à la figure 1.17. Considérons dans un

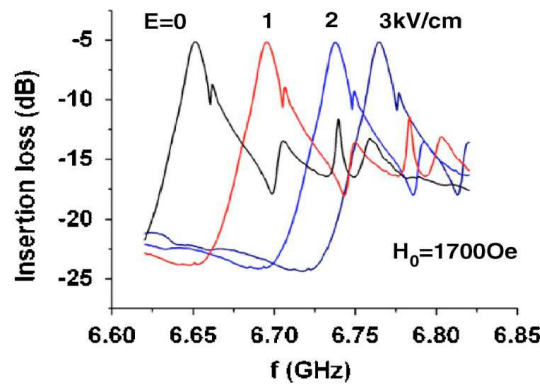


FIGURE 1.17 – Dépendance des pertes (dB) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de champ électrique appliqué sur une bicouche YIG/PZT.

premier temps le profil de la raie pour $E=0$. Le maximum de couplage entrée/sortie est observé à $F_{res}=6.77$ GHz ce qui correspond à la résonance FM du YIG avec un champ magnétique de 1.7 kOe appliqué dans le plan de l'échantillon ($4\pi M_s=1.75$ kG et $\gamma=2.8$ GHz/Oe). L'application d'un champ électrique aux bornes du PZT de 1 kV/cm (couplé au YIG) induit un décalage significative de la raie de résonance de 28 MHz dans les hautes fréquences, voir 1.17. Ce décalage augmente avec l'accroissement du champ électrique. Le filtre peut être accordé de 2% par rapport à la résonance du YIG avec un champ électrique de 3 kV/cm.

1.3 Questions posées par l'étude

Dans le droit fil de l'analyse bibliographique précédente, les questions suivantes méritent d'être posées :

- (1) Quels sont les avantages du protocole d'élaboration de nanostructures granulaires à base

Magnétoélectricité dans les nanocomposites granulaires : analyse micro-onde

de nanoparticules piézoélectrique et magnétostrictive en vue de dégager une réponse ME ? (2) Quel est le rôle de l'interface dans les nanostructures ? (3) Pourquoi avoir choisi de fabriquer des nanostructures granulaires à base de particules de Ni et de BaTiO₃ en vue d'optimiser une réponse ME ? (4) Quelles sont les échelles d'espace qui pilotent l'effet ME ? (5) Comment la distribution de la contrainte aux interfaces des nanoparticules évolue en fonction de la pression de compactage ? (6) Comment l'effet ME peut-il survivre à la présence d'une forte porosité au sein du composite ?

Concernant la question (1), nous avons rappelé précédemment que l'intérêt de la communauté scientifique pour l'optimisation du couplage ME extrinsèque n'a cessé de croître ces dernières années. Le nombre élevé de laboratoires et d'équipes dans ce domaine de recherche a permis de diversifier les protocoles d'élaboration de composites ferroïques en vue de dégager une réponse ME optimisée. L'élaboration de céramiques à base de particules ou sous forme de couches stratifiées présente certains avantages par rapport aux protocoles d'élaboration d'hétérostructures par épitaxie ou par sputtering rf. Comparativement à ces méthodes, les céramiques sont relativement faciles à élaborer : seule l'étape de frittage reste délicate. Il faut établir un cycle de température adapté aux caractéristiques des éléments mis en jeu, sans quoi une croissance non contrôlée des grains peut induire une forte augmentation de la porosité. L'élaboration de NCs par la technologie des nanopoudres compactées conserve la facilité de fabrication des céramiques composites. Cependant, le procédé de fabrication est plus simple car le cycle de frittage n'est pas nécessaire. L'absence de frittage permet d'éviter l'interdiffusion entre les phases et l'apparition de réactions chimiques parasites qui dégradent les coefficients piézoélectrique et magnétostrictif ainsi que le transfert des contraintes entre ces deux phases. Le choix des phases piézoélectrique et magnétostrictive ainsi que la taille des particules sont cruciales pour l'élaboration des NCs. Le protocole de fabrication doit conserver l'intégrité spatiale des nanoparticules de façon à pouvoir exploiter le rapport surface à volume très important dans ces systèmes contrairement au processus de frittage haute température des céramiques qui conduit à une croissance des grains. Certains composites céramiques sont fabriqués à partir de nanoparticules, mais leur processus d'élaboration (SPS) est complexe en relation à l'effet ME obtenu. La propriété de magnétoélectricité des NCs mise en évidence dans cette étude permettra également d'étudier les mécanismes physiques fondamentaux qui sous-tendent cette propriété. L'étude du rôle des contributions du couplage d'interaction entre les phases p et m sur la réponse ME aux échelles nanométriques est rendue possible dans les nanostructures développées par épitaxie ou par sputtering rf. Le premier exemple d'hétérostructures verticales a été proposé par Zheng et *al.* [85] avec un composite ME à base de plots magnétiques m d'un diamètre compris entre 20 et 30 nm enrobés dans une matrice de film ferroélectrique p de BaTiO₃. Ceux-ci ont mis en évidence, par microscopie à force magnétique, un renversement de l'aimantation sous l'action d'une inversion de la polarisation

ferroélectrique [87, 90]. Le couplage élevé résulte d'une augmentation significative du rapport surface à volume et donc d'un accroissement des surfaces d'interactions entre les phases p et m . La réalisation de ce type d'hétérostructure reste un défi technologique. L'inconvénient majeur de cette structure est la conductivité élevée des plots qui induit des courants de fuites importants affectant la réponse ME. La mesure directe du coefficient de couplage ME ainsi que l'application d'un champ électrique en vue d'aligner les moments dipolaires sont impossibles. La dispersion fine de nanoparticules métalliques dans une matrice diélectrique permet d'obtenir une conductivité macroscopique très faible. C'est un avantage que partage les céramiques en couches stratifiées, mais elles présentent une réduction du couplage ME en raison de leur protocole d'élaboration (interdiffusion et réactions chimiques parasites). Les hétérostructures en couches horizontales développées par épitaxie présentent également le même avantage mais ce type de croissance est lourde à mettre en oeuvre et le coût de fabrication d'un échantillon est considérable comparativement aux NCs. Les NCs que nous souhaitons développer présentent de nombreux avantages : faible conductivité, absence d'interdiffusion et de réactions chimiques parasites, absence de substrat, échelle nanométrique conservée, facilité et faible coût du protocole. Cependant, l'absence de frittage ne permet pas d'accéder à des densités relatives aussi élevées que les céramiques.

Concernant le point (2), dans notre démarche d'investigation sur le rôle de l'interface dans les propriétés électromagnétiques et magnétiques de NCs, des nanostructures Ni/ γ -Fe₂O₃, Ni/ZnO et γ -Fe₂O₃/ZnO ont été élaborées en vue de répondre à cette question. Ces NCs représentent des systèmes modèles pour étudier expérimentalement les phénomènes liés aux interactions interparticulaires car l'aire spécifique des nanoparticules de γ -Fe₂O₃ est beaucoup plus élevée que celles du Ni, créant ainsi des interfaces (entre différentes phases magnétiques) en forte interaction. Ces études préliminaires ont permis de mettre en évidence l'influence du confinement électronique aux échelles nanométriques sur le comportement des interfaces et des surfaces par une caractérisation de la réponse dynamique de l'aimantation.

Concernant le point (3), le Ni fait partie des métaux de transition $3d$ ferromagnétiques les plus étudiés en physique du solide et possède une structure simple ($Fm3m$). Les métaux de transition $3d$ sont caractérisés par la présence d'orbitales vacantes dans la bande d , et les électrons itinérants sont responsables de l'état ferromagnétique du Ni. Ni est choisi également en raison de sa forte conductivité électrique, à l'état massif, et son coefficient magnétostrictif. Le BaTiO₃ est l'archétype de la perovskite ayant une forte déformation de la maille cristalline à l'état ferroélectrique [101–103]. En raison de sa structure simple ($P4mm$) et par le fait qu'il soit ferroélectrique à température ambiante, le BaTiO₃ a suscité un intérêt majeur permettant d'appréhender les phénomènes liés à la ferroélectricité [104]. Le BaTiO₃ a une structure perovskite du type ABO₃, les cations Ti⁴⁺ occupent le centre de la maille, les cations Ba²⁺ sont situés aux sommets du cube et enfin les anions O²⁻ sont au centre des faces du cristal.

Concernant le point (4), les mesures expérimentales de l'effet ME sont basées principalement sur l'expression du coefficient de couplage $\alpha_H = (\partial P / \partial H)_T$ (quantité isotherme), où P et H représentent respectivement la polarisation électrique et le champ magnétique. Cette caractérisation repose sur la mesure macroscopique directe d'une différence de potentiel (δV) sous l'action des champs magnétiques alternatif (δH) et statique H_{dc} à basse fréquence. L'influence macroscopique de la réponse ME se caractérise également par la dépendance des propriétés magnétiques statiques (VSM) en fonction des proportions des phases piézoélectrique et magnétostrictive d'une part, et sous l'action d'un champ électrique d'autre part. Une approche comparative consiste à utiliser des sondes spectroscopiques micro-ondes semi-locales pour étudier les différents phénomènes de relaxation et de résonance par la mesure des propriétés électromagnétiques effectives et par RFM. F. Zavaliche et *al.* [87] ont mis en évidence les contributions de l'effet ME aux échelles nanométriques (locales) dans une hétérostructure du type $\text{BiFeO}_3/\text{CoFeO}_4$ par l'observation d'un renversement de l'aimantation sous l'action d'une inversion de la polarisation ferroélectrique (caractérisée par MFM). L'investigation des matériaux ME par des sondes offrant des échelles d'espace caractéristiques très différentes allant du macroscopique au microscopique présente un intérêt majeur dans la compréhension des phénomènes physiques qui sous-tendent cette propriété. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de déterminer les contributions de cet effet sur les propriétés électromagnétiques (ε , μ , σ_{dc}) et magnétiques statique (VSM) et dynamique (RFM, RPE) ainsi que sur les propriétés structurales et d'interfaces (DRX, MFM, AFM, MEB, MET).

Dans l'objectif de répondre aux points (5) et (6), une série de NCs du type Ni/BaTiO_3 a été élaborée en fonction de la pression de compactage afin d'évaluer l'impact du processus de fabrication des NCs sur la distribution de la contrainte aux interfaces des nanoparticules. Pour cela, des études structurales par DRX et par différentes microscopies ont été effectuées. La caractérisation des propriétés électromagnétiques effectives de cette série de NCs permettra de mettre en évidence une corrélation entre la dépendance de la densité relative des NCs et de la sensibilité de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique en fonction de la pression de compactage en vue d'identifier l'influence de la porosité dans la réalisation d'un effet ME.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre apporte des éléments d'information sur les principes et conditions associés aux différentes techniques expérimentales qui seront utilisées dans ce travail. L'ensemble des étapes depuis l'élaboration des composites jusqu'à la caractérisation de leurs propriétés physiques a été effectué à température ambiante, à l'exception des mesures par résonance paramagnétique électronique qui ont été réalisées sur une gamme de température comprise entre 150 et 300 K.

Sommaire

2.1	Élaboration des NCs granulaires	43
2.1.1	NCs : Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ et γ -Fe ₂ O ₃ /ZnO	43
2.1.2	NCs : Ni/BaTiO ₃	44
2.2	Techniques d'analyse structurale	45
2.2.1	La diffraction des rayons X	45
2.2.2	Microscopies	47
2.2.2.1	Microscopie à force atomique (AFM) et magnétique (MFM)	47
2.2.2.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	48
2.2.2.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
2.2.2.4	Microanalyse X	50
2.3	Méthode des quatre pointes : mesure de la résistivité électrique statique	51
2.4	Cellule coaxiale : mesure large-bande des caractéristiques électromagnétiques effectives	54
2.5	Magnétométrie vectorielle (VSM)	57
2.5.1	Principe général	57
2.5.2	Définition des propriétés magnétiques statiques de l'aimantation	58
2.6	Étude de la dynamique de l'aimantation par résonance ferromagnétique (RFM)	59
2.6.1	Principe général	59
2.6.2	Définition des propriétés magnétiques dynamiques de l'aimantation	61
2.6.3	Procédure expérimentale	63
2.6.3.1	Dépendance de la raie spectrale en fonction de la dimension des échantillons	63
2.7	Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE)	65
2.8	Dynamique de spin	66

2.1 Élaboration des NCs granulaires

2.1.1 NCs : Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃/ZnO

Le protocole d'élaboration de ces NCs consiste à effectuer un mélange de nanopoudres d'origine commerciale (Nanophase Technologies Corp, Burr Ridge, IL.) de Ni, γ -Fe₂O₃ et ZnO à température ambiante. Les principales caractéristiques des nanopoudres sont rassemblées au tableau 2.1. Pour favoriser l'abaissement de la conductivité effective des NCs du à la présence des phases métalliques et assurer une bonne cohésion mécanique, une phase polymère (résine époxyde du type Scotchcast 265) a été ajoutée (voir annexe B). L'enrésinage des nanopoudres avec la phase polymère est réalisé par voie humide (acétone) afin d'obtenir une meilleure répartition de la résine. Cette étape est suivie d'un tirage sous vide, ce qui permet d'accélérer l'évaporation du solvant dans le mélange. La phase de compactage a été effectuée à l'aide d'une presse uniaxiale (Sodemi) à température ambiante, voir la figure 2.1.



FIGURE 2.1 – Presse uniaxiale SODEMI (RD 60E).

Une série d'échantillons à deux phases 1 et 2 a été préparée dans les mêmes conditions expérimentales. Les fractions volumiques de chaque composé (f_{1V} , f_{2V} , et f_{rV} pour la résine) présent dans le composite, y compris la porosité (f_p), sont déterminées à partir de la densité observée d_{obs} (calcul issu des dimensions géométriques de l'échantillon) et de la densité théorique d_{th} (additivité des masses), voir annexe B. A l'aide de l'équation 2.1, on définit la fraction volumique de la porosité : f_p .

$$\begin{aligned}
 f_{1V} &= \frac{\alpha_1 m_1}{d_1(m_1 + m_2)} d_{obs} \quad \text{avec} \quad \alpha_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_{r1}} \\
 f_{2V} &= \frac{\alpha_2 m_2}{d_2(m_1 + m_2)} d_{obs} \quad \text{avec} \quad \alpha_2 = \frac{M_2}{M_2 + M_{r2}}, \\
 f_{rV} &= \frac{[(1 - \alpha_1)m_1 + (1 - \alpha_2)m_2]}{d_r(m_1 + m_2)} d_{obs}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$f_p = 1 - f_{1V} - f_{2V} - f_{rV} = 1 - \frac{d_{obs}}{d_{th}}, \quad (2.2)$$

où M_1 (enrésiné = m_1) et M_2 (enrésiné = m_2) sont les masses des phases 1 et 2, M_{r1} et M_{r2} la masse de résine pour chaque composé, d_1 et d_2 les densités des phases 1 et 2, et p désigne la porosité.

Poudre	^a Ni	^a BaTiO ₃	^b ZnO	^b γ -Fe ₂ O ₃
Pureté	99.9%	99.0+%	99.0+%	99.0+%
Taille moyenne	20 nm	30 nm	49 nm	23 nm
Couleur	noire	blanche	blanche	marron
Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	40-60	25	22	51
Morphologie	sphérique	sphérique	bâtonnets (3 :1)	sphérique
Phase cristalline	ccp	tétragonale	Wurtzite	maghemite
Densité (gcm ⁻³)	8.909	5.85	5.6	5.2
^c M _s massif (G)	6100	-	-	5200

TABLE 2.1 – Caractéristiques des nanopoudres commerciales provenant de : Nanostructured & Amorphous Materials, Inc, USA^a et de Nanophase Technologies Corp, Burr Ridge, IL^b. Les valeurs d'aimantation à saturation^c ont été obtenues par magnétométrie statique (VSM).

2.1.2 NCs : Ni/BaTiO₃

Un protocole de fabrication de NCs Ni/BaTiO₃ ME dans le domaine des micro-ondes a été mis au point et validé dans ce travail (voir Chapitre 4). Un brevet décrivant ce protocole, associé à la preuve expérimentale de la magnétoélectricité, ainsi qu'une application en terme de dispositif micro-onde a été déposée à l'INPI. Le principe de protection de ces informations ne nous autorise pas à décrire de façon détaillée les différentes étapes de fabrication de ces NCs.

La procédure de fabrication a été modifiée par rapport au protocole précédemment décrit de façon à assurer un couplage ME entre les phases magnétostrictives et piézoélectriques. Une série d'échantillons toriques a été réalisée en fonction de la pression de compactage à rapport massique des composés $\frac{m_{Ni}}{m_{BTO}}$ constant, d'une part, et d'autre part, en fonction de la fraction volumique de Ni présent dans la matrice de BaTiO₃ à pression de compactage constante. L'élaboration des NCs se fait à température ambiante. Les dimensions du tore sont les suivantes : rayon intérieur et extérieur de 3 et 7 mm, respectivement avec une épaisseur moyenne de 3.2 mm [10, 11]. Le formatage de NCs sous forme de tores APC7 est rendu nécessaire par la caractérisation électromagnétique utilisée (ligne coaxiale) et présente deux avantages : la faible quantité de composés nécessaire pour la réalisation d'un échantillon (typiquement $\simeq 0.5$ g/échantillon), et la

faible incertitude sur la mesure des caractéristiques électromagnétiques effectives par l'utilisation d'une cellule adaptée aux dimensions de l'échantillon.

La densité effective (d_{Obs}) de l'échantillon ainsi que sa porosité résiduelle sont déduites à partir de ses dimensions géométrique, i. e $p = 1 - d_{Rel} = 1 - \frac{d_{Th}}{d_{Obs}}$ avec d_{Th} , la densité théorique calculée à l'aide de l'équation suivante : $d_{Th} = \frac{(m_1 + m_2)d_1d_2}{m_1d_2 + m_2d_1}$ où m_1 (m_2) et d_1 (d_2) la masse et la densité du matériau 1 (2) et d_{Rel} , la densité relative. Les caractéristiques des NCs sont décrites dans l'annexe B.

2.2 Techniques d'analyse structurale

2.2.1 La diffraction des rayons X

L'analyse de la pureté des phases et l'évaluation des paramètres cristallins des nanopoudres commerciales utilisées ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Brucker). L'échantillon est irradié par un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$). Une fois placé à 401 mm de l'échantillon sous test, le détecteur "LynxEye" (voir la figure 2.2) composé de 192 détecteurs individuels, permet de couvrir simultanément une plage angulaire de 4° réduisant par conséquent le temps d'acquisition par rapport à un détecteur conventionnel. L'utilisation d'un tel détecteur permet d'effectuer une mesure entre 10 et 130° avec un pas de 0.01° pour une durée de 6 h 30 min, soit 150 à 200 fois moins de temps qu'un détecteur unique dans les mêmes conditions. Les différentes directions de diffraction et la densité diffractée conduisent à

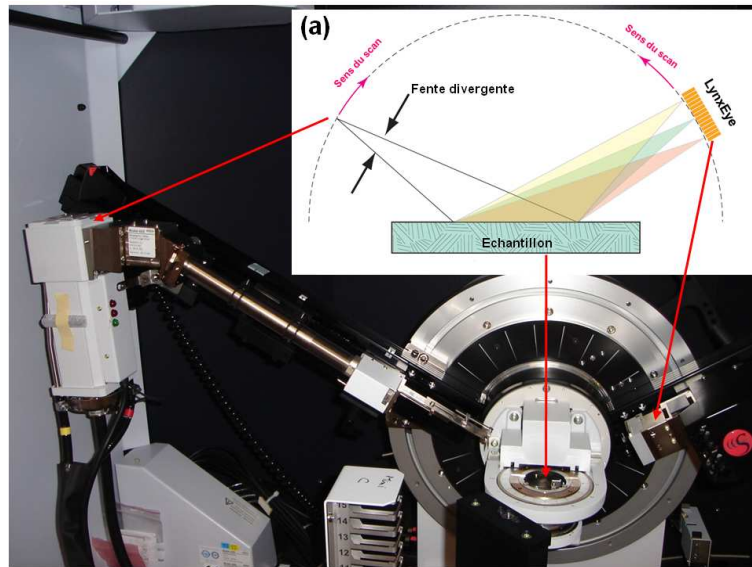


FIGURE 2.2 – Diffractomètre Brucker muni d'un détecteur multi-canaux (LynxEye). L'insert (a) illustre le parcours du faisceau de l'émission à la réception.

un spectre dont les pics de Bragg dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites,

et des déformations de la maille. La figure 2.3 illustre le diagramme typique de diffraction X de

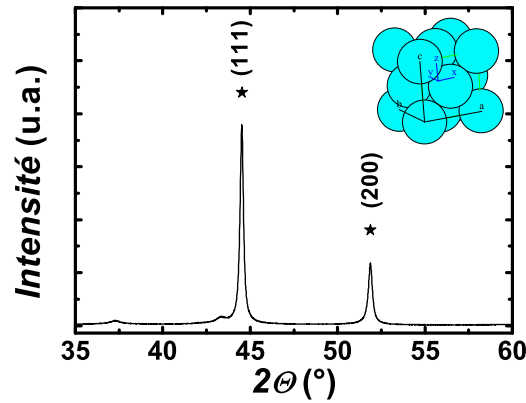


FIGURE 2.3 – Diagramme de diffraction X de nanopoudres de Ni (non-compactée) mesuré par DRX en configuration Θ - 2Θ . Les \star correspondent aux pics de Bragg déterminés par Fullprof.

nanopoudres de Ni mesuré en configuration Θ - 2Θ . A partir de la position angulaire des pics de Bragg (h,k,l) , les distances inter-réticulaires d_{hkl} peuvent être déterminées. La comparaison des d_{hkl} calculées avec les valeurs des bases de données cristallographiques permet d'évaluer la pureté des phases. Les paramètres de maille des éléments de l'étude ont été déterminés à l'aide du programme d'ajustement Fullprof. A titre d'exemple, l'indexation des pics de Bragg de nanopoudres de Ni (non-compactées) de la figure 2.3 indique la présence d'une structure cubique face centrée avec un paramètre de maille $a=3.5234 \text{ \AA}$, en accord avec la littérature. La relation de Scherrer, $t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\Theta}$, permet d'évaluer la taille des cristallites, t , à partir de la largeur à mi-hauteur, B , du pic le plus intense du spectre de DRX obtenu. Le facteur 0.9 correspond à un coefficient de correction [105]. Par exemple, la taille moyenne des particules de Ni est d'environ 22 nm (figure 2.3), à comparer avec les données du fabricant qui est de 20 nm (table 2.1).

L'analyse X des contraintes résiduelles en fonction du paramétrage du protocole d'élaboration (par exemple, l'influence de la pression de compactage) a été également entreprise. L'idée que nous développons est que si un mécanisme de couplage ME repose sur le couplage des moments magnétiques et des dipôles électriques via les contraintes mécaniques, alors la modification du champ des contraintes locales par les paramètres de fabrication doit se traduire par des variations des pics de Bragg (comparativement aux poudres non-compactées). Les contraintes se présentent sous deux formes : (i) uniforme, définie par un déplacement de la raie ; et (ii) non uniforme, représentée par un élargissement de la raie sans déplacement angulaire.

2.2.2 Microscopies

2.2.2.1 Microscopie à force atomique (AFM) et magnétique (MFM)

Les caractérisations par microscopie à force atomique (AFM) et magnétique (MFM) ont été effectuées à l'aide d'un microscope Nanoscope V multimode (Digital Veeco Instruments, figure 2.4). Pour les observations par AFM, une pointe Veeco au silicium dopé au phosphore avec un rayon de courbure ≈ 5 nm est utilisée en mode *vibrating-lift*. La vitesse de la pointe est comprise entre 10 et 20 μms^{-1} . Les images MFM sont obtenues au moyen d'une pointe adaptée en se déplaçant au dessus de la surface de l'échantillon d'une hauteur d'environ de 20 μm . Pour les mesures MFM, des pointes de silicium avec un revêtement magnétique du type CoCr ayant une coercitivité de l'ordre de 400 Oe sont utilisées. Les moments magnétiques de la pointe ont été préalablement orientés à l'aide d'un aimant permanent de façon à ce que les moments magnétiques de la pointe soient normaux au plan de l'échantillon durant la mesure. L'inconvénient majeur des



FIGURE 2.4 – Montage expérimental utilisé pour les mesures par microscopies à force atomique (AFM) et magnétique (MFM). Microscope Nanoscope V multimode de Digital Veeco Instruments.

matériaux granulaires pour ce type de caractérisation réside dans leur rugosité. Celle-ci n'est pas définie précisément par la méthode d'élaboration des NCs que nous utilisons, contrairement aux matériaux du type couche mince élaboré par pulvérisation cathodique ou par épitaxie en phase liquide, mais dépend essentiellement de l'usinage que l'on effectue lors de la réalisation d'une plaquette. La découpe des échantillons sous forme de plaquettes de $4 \times 3 \times 1$ mm³ est effectuée à l'aide d'une scie à fil diamant. Cette méthode de découpe laisse une rugosité de l'ordre/ou supérieure au micron. Cet ordre de grandeur est incompatible avec les scanners utilisés en MFM et AFM qui n'acceptent qu'un débattement de ± 1.7 μm . Dans un premier temps, l'état de surface des échantillons est amélioré avec du papier abrasif de 1200 grains par cm². Puis, il est affiné par l'utilisation de plusieurs solutions diamantées à taille de grain décroissante. A titre illustratif, la figure 2.5 représente la topologie (a) et le déphasage mécanique (b) du NC Ni/BaTiO₃ à 26.16

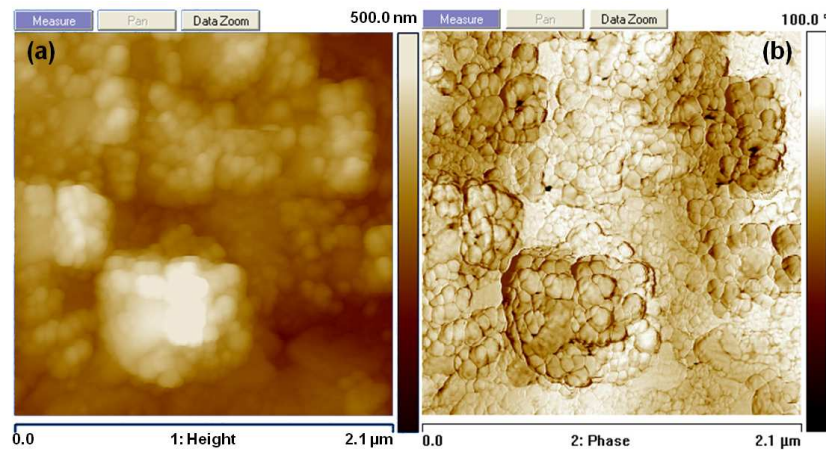


FIGURE 2.5 – Image AFM du NC Ni/BaTiO₃ (NiBTO-e2) contenant 26.16 vol.% de Ni, 39.26 vol.% de BaTiO₃ et 34.58 vol.% de porosité. L'image (a) correspond à la topologie de l'échantillon et celle en (b) représente le déphasage mécanique (°).

vol.% de Ni compacté à 98 MPa.

2.2.2.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie des nanoparticules à l'état de poudre a été caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) du type Jeol JEM-1400 (200 keV). Les nanoparticules sont d'abord dispersées dans de l'hexane, puis une goutte de la solution est placée sur une grille de cuivre (200 mesh) recouvert d'un film mince de carbone. A titre illustratif, des images MET typiques pour BaTiO₃ et Ni sont présentées à la figure 2.6. Leur examen montre que ces nanoparticules sont de forme globalement sphérique avec des tailles moyennes en bon accord avec les valeurs fournies par le constructeur (tableau 2.1), et celles déduites de l'analyse X.

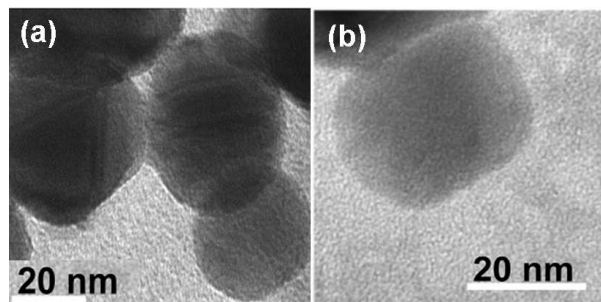


FIGURE 2.6 – Images MET de nanoparticules de Ni (a) et de BaTiO₃ (b).

2.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de matériaux avec un bon rendu du relief et de la profondeur de champ. Le MEB (HITACHI S-3200N) est constitué

d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (de 15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, plusieurs phénomènes se produisent, à savoir :

- ⊙ la rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident. Ce sont des électrons de hautes énergie émis par diffusion (interaction électrons incidents/noyau des atomes). Le coefficient de rétrodiffusion est proportionnel au numéro atomique ce qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon.
- ⊙ l'émission d'électrons secondaires de faible énergie qui provient des atomes situés à la surface de l'échantillon (épaisseur d'échappement entre 1 à 10 nm). Ces électrons donnent des informations sur sa topographie.
- ⊙ l'émission de rayons X (Auger)
- ⊙ l'émission de photons UV visible
- ⊙ et enfin l'écoulement d'un courant vers la masse

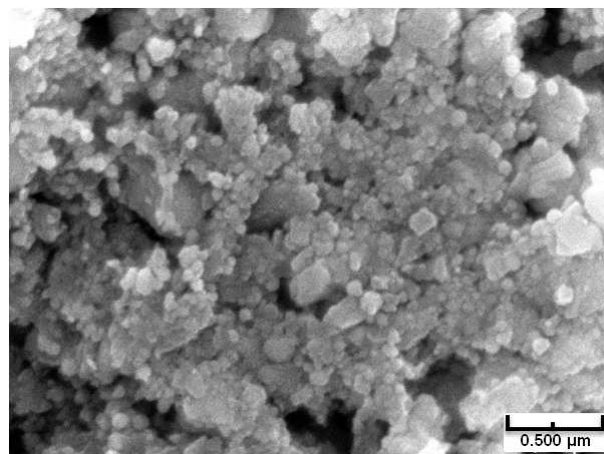


FIGURE 2.7 – Image MEB d'un NC Ni/BaTiO₃ (NiBTO-h3 avec 17.43 vol.% de Ni, 51.54 de BaTiO₃ et 31.03 de porosité). Grossissement : 40000

L'ensemble de tous ces signaux sert à former une image. Généralement, la plupart des détecteurs de MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportions dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon/objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, et du matériau observé. Dans cette étude, des échantillons sous forme de plaquettes préalablement polies¹ ont été utilisés. A titre illustratif, la figure 2.7 présente une image MEB typique d'un NC Ni/BaTiO₃ à 17.43 vol.% de Ni avec un grossissement de 40000. L'échantillon a été préalablement recouvert par un dépôt d'or par pulvérisation dc (continu) afin d'améliorer le contraste de l'image.

1. La procédure de polissage est similaire à celle employée pour la caractérisation par AFM et MFM.

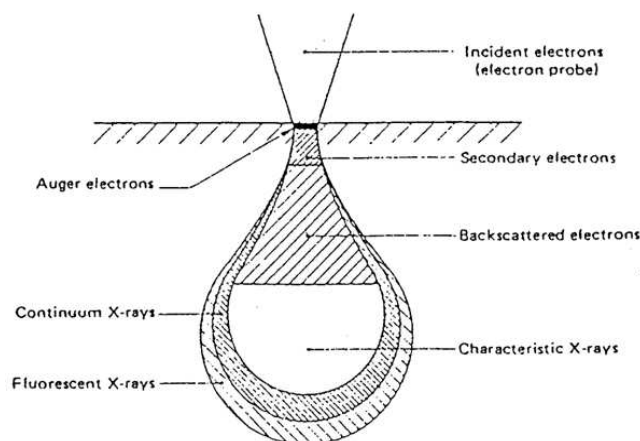


FIGURE 2.8 – Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents (Goldstein)

2.2.2.4 Microanalyse X

La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence à l'aide d'un spectromètre à sélection d'énergie (EDS). Ces analyses ponctuelles offrent une résolution spatiale de l'ordre du μm^3 . Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de coeur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X (électron Auger). Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. Les raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X (Bremsstrahlung). L'émission X émergente (rayonnement caractéristique et Bremsstrahlung) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du μm^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon (figure 2.8).

En faisant une série de points d'analyse en ligne, et en suivant la variation de l'intensité des raies, i. e. la concentration des éléments présents, la répartition spatiale de chaque composé peut être évaluée. Ce type d'analyse est communément appelé cartographie X. A l'aide de cette méthode de caractérisation, il est possible d'analyser l'impact du protocole d'élaboration sur l'uniformité de la répartition de chaque élément présent dans les NCs fabriqués. Au cours de l'étude des NCs Ni/BaTiO₃, il a été observé que la répartition du Ni dans la matrice de BaTiO₃ est uniforme dans le volume de l'échantillon comme le montrent les figures 2.9 et 2.10 représentant l'image MEB et la répartition du Ni dans BaTiO₃, respectivement d'un NC contenant 0.93 vol.% de Ni, 69.20 vol.% de BaTiO₃ et 29.87 vol.% de porosité. Les limites de l'appareillage (sonde X et dispositif d'imagerie) ne permettent pas d'accéder à une résolution suffisante pour observer l'interface entre les particules ou agrégats de Ni avec le BaTiO₃. En effet, un compromis est

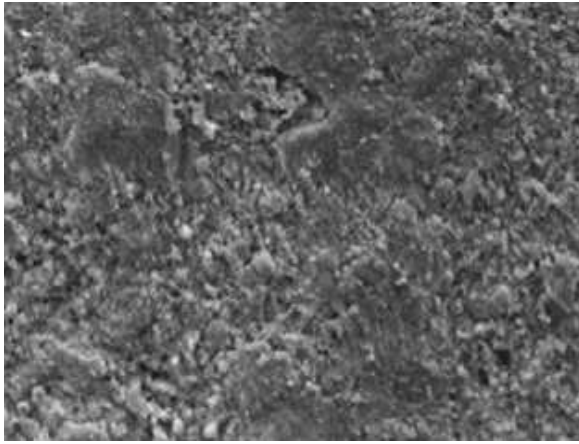


FIGURE 2.9 – Image MEB d'un NC Ni/BaTiO₃ (NiBTO-g1 avec 0.93 vol.% de Ni, 69.20 de BaTiO₃ et 29.87 de porosité). Grossissement : 500.



FIGURE 2.10 – Représentation de la répartition du Ni (pixels jaunes) de la zone illustrée par la figure 2.9. Temps d'acquisition : 300 sec. nb de pixels/ligne : 1024.

nécessaire entre le temps d'acquisition de la mesure, le nombre de pixels par ligne (balayage), et la stabilité de l'image. C'est pourquoi, les cartographies X ont été réalisées avec un grossissement n'excédant pas 2000. Au-delà de cette valeur, l'image devient instable en raison de l'interaction entre le dispositif d'imagerie et la sonde X.

2.3 Méthode des quatre pointes : mesure de la résistivité électrique statique

La caractérisation du transport de charges sous excitation dc², via la mesure de la résistivité (ρ_{dc}), a été réalisée à l'aide de la méthode des quatre pointes. Les échantillons usinés pour l'AFM³ ont été utilisés pour ce type de mesures. L'application de l'intensité excitatrice et la lecture de la tension de sortie se font à l'aide d'un multimètre Keithley 2400. La tension relevée aux bornes des électrodes est prise une fois sa stabilité temporelle établie. Le schéma associé à la mesure de ρ_{dc} est illustré à la figure 2.11. Une interface Labview permet de faire l'acquisition de la tension en fonction du temps, à intensité donnée. Pour s'assurer du comportement Ohmique ($V(i)$ linéaire) des matériaux sous test, la dépendance de la tension en fonction de l'intensité excitatrice a été étudiée en tenant compte des temps de stabilisation. Une fois le protocole expérimental défini à champ nul, le dispositif a été placé dans un champ magnétique statique ($H_{dc} = \pm 10$ kOe) pour quantifier le rapport magnétorésistif (MR) : $MR = [\rho_{dc}(H) - \rho_{dc}(0)]100/\rho_{dc}(0)$ avec $\rho_{dc} = \frac{s}{l} \frac{V}{i}$, où s , l , V , et i correspondent respectivement à la distance entre les électrodes, la largeur de

2. dc : courant continu

3. de dimension rectangulaire et polis

l'échantillon, la tension mesurée et l'intensité appliquée.

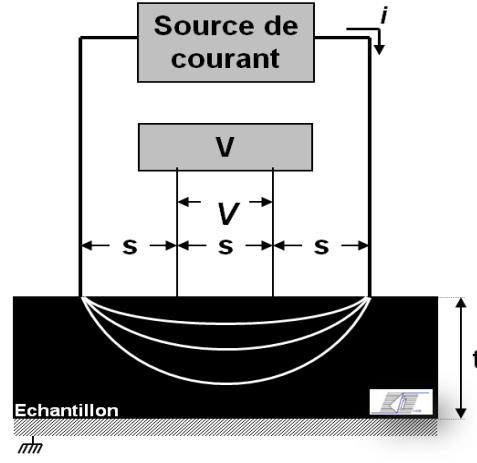


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la mesure de la résistivité statique par la méthode des quatre pointes. t correspond à l'épaisseur de l'échantillon, s la distance entre les électrodes, V et i représentent la tension mesurée et l'intensité appliquée, respectivement.

Évaluation de la conductivité et de l'effet de peau :

La figure 2.12 illustre la dépendance de la conductivité statique $\sigma_{dc} = \rho_{dc}^{-1}$ en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de BaTiO₃. Autour de 17 vol.% de phase magnétique dans les deux matrices, une divergence apparaît et au delà de cette fraction volumique c'est le métal qui impose la conductivité au composite. Il est à noter que les valeurs de σ_{dc} sont plus basses pour les NCs Ni/ZnO car une phase polymère y a été utilisée durant le processus d'élaboration des NCs. L'idée d'un changement de σ_{dc} de plusieurs ordres de grandeurs peut laisser penser à l'existence d'une transition isolant/conducteur, par exemple pilotée par un mécanisme de percolation. La modélisation d'un tel mécanisme pour un assemblage de sphères dans un continuum d'espace tridimensionnel fait effectivement apparaître un seuil de percolation autour de 17 vol.% de la fraction volumique de phase magnétique avec les lois d'échelles suivantes [106] :

$$\sigma = \sigma_{a,b}(f_c - f)^{-s} \quad \text{pour } f < f_c, \quad (2.3)$$

$$\sigma = \sigma_{Ni} \left(\frac{\sigma_{Ni}}{\sigma_{a,b}} \right)^{\frac{t}{s+t}}, \quad (2.4)$$

$$\sigma = \sigma_{Ni}(f - f_c)^t \quad \text{pour } f > f_c, \quad (2.5)$$

où a et b correspondent respectivement à la matrice de ZnO et de BaTiO₃. Les conductivités des phases considérées sont rassemblées au tableau 2.2. Les lignes en trait continu de la figure 2.12 correspondent à l'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide des équations 2.3, 2.4, et

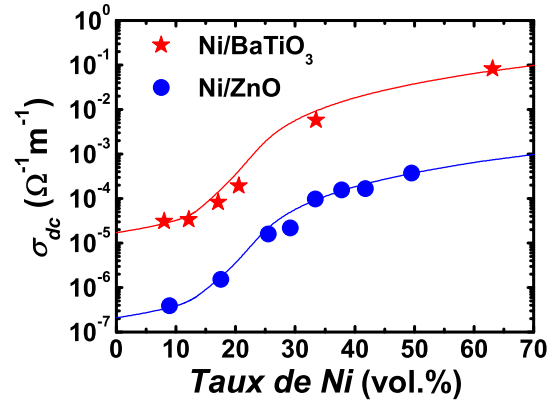


FIGURE 2.12 – Représentation de σ_{dc} en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de BaTiO₃. Les lignes en trait continu correspondent à l’ajustement des valeurs expérimentales à l’aide des équations 2.3, 2.4, et 2.5 avec s et t égal à 0.7 et 2, respectivement.

	État massif	Ajustement Ni/ZnO	Ajustement Ni/BaTiO ₃
σ_{ZnO} ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	1 [108]	$6 \cdot 10^{-8}$	-
σ_{BaTiO_3} ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	$5 \cdot 10^{-9}$ [109]	-	$5 \cdot 10^{-6}$
σ_{Ni} ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	10^6 - 10^7	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$

TABLE 2.2 – Conductivité du Ni, du ZnO, et du BaTiO₃ à l’état massif et issue de l’ajustement des valeurs expérimentales de σ_{dc} vs f_{Ni} dans une matrice de ZnO et de BaTiO₃ à l’aide des équations 2.3, 2.4, et 2.5.

2.5. Les valeurs des exposants critiques s et t ont été bloquées à leur valeurs universelles égales à 0.7 et 2, respectivement [107]. On remarque que l’allure générale de la dépendance de σ_{dc} vs f_{Ni} dans les NCs (Ni/ZnO et Ni/BaTiO₃) suit l’évolution de celle prédite par le modèle de percolation dans un continuum. Cependant, cette observation ne permet pas de conclure à l’existence d’une transition de percolation dans les NCs Ni/ZnO et Ni/BaTiO₃ car la criticalité n’a pas été prouvée de façon non-ambiguë. Les exposants s et t n’ont pas été mesurés par une étude fine du comportement de σ_{dc} pour $f_{\text{Ni}} \approx 17$ vol.%, et les chemins percolants n’ont pas été observés par une analyse microscopique du type AFM. Il est à noter que l’ajustement des dépendances de la conductivité dans les NCs n’a été rendu possible qu’en prenant des valeurs intrinsèques de la conductivité du Ni très inférieures à celle du Ni sous forme massive (tableau 2.2).

L'épaisseur de peau à l'aide de l'équation suivante :

$$\delta = \frac{c}{\omega} \left[\frac{\mu\varepsilon}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon\varepsilon_0} \right)} - 1 \right) \right]^{-0.5}, \quad (2.6)$$

où σ , ω , μ , ε , et ε_0 correspondent respectivement à la conductivité, à la pulsation angulaire, à la perméabilité relative, à la permittivité relative et du vide. L'épaisseur de peau mis en évidence dans un domaine fréquentiel de l'ordre du GHz est comprise entre 10^2 et 10^3 nm. Ainsi, nous avons $\delta \gg t$, où t correspond à la dimension la plus grande des NCs, les caractéristiques de la réponse dynamique de l'aimantation pour un champ exciteur donné (entre 6 et 28 GHz) ne sont pas perturbées par un artefact lié à l'effet de peau ; la pénétration du champ micro-onde dans les NCs est totale.

2.4 Cellule coaxiale : mesure large-bande des caractéristiques électromagnétiques effectives

La permittivité complexe effective (relative au vide) $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ et la perméabilité magnétique complexe (relative au vide) $\mu = \mu' - j\mu''$ des NCs ont été mesurées à l'aide d'une méthode standard de caractérisation électromagnétique de matériaux isotropes basée sur les protocoles de Nicolson et Ross [110] et Weir [111]. Cette technique expérimentale consiste en la mesure

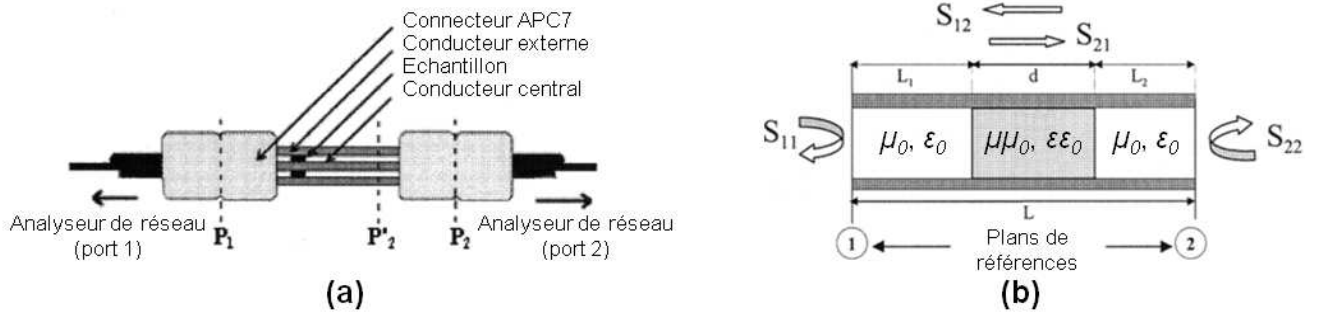


FIGURE 2.13 – (a) Représentation schématique du montage de l'échantillon et des connexions entre les ports de l'analyseur de réseau et la cellule coaxiale via des connecteurs du type APC7. (b) Description des paramètres de la cellule nécessaires au calcul de ε et μ .

des paramètres de répartition de l'énergie électromagnétique (paramètres S) d'un échantillon torique dont les dimensions sont celles d'une cellule coaxiale du type APC 7. La géométrie de la cellule et du matériau sous test ainsi que les notations correspondantes sont illustrées aux figures 2.13 (a) et (b). L'approximation quasistatique néglige certains effets : par exemple, ceux associés aux pertes radiatives qui peuvent être éventuellement importantes à des longueurs d'ondes plus faibles. Dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, les longueurs d'ondes et d'atténuation associées sont beaucoup plus importantes que les dimensions de l'échantillon :

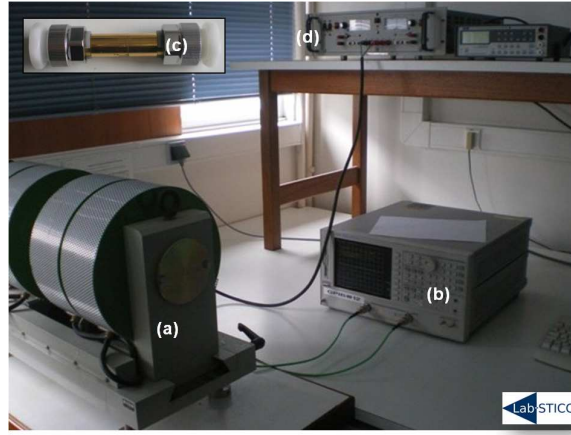


FIGURE 2.14 – Montage expérimental permettant la mesure simultanée de la permittivité et de la perméabilité magnétique. Le montage est constitué d'un entrefer (a) permettant d'appliquer un champ magnétique de ± 5 kOe contrôlé par une alimentation bipolaire Kepco (d). Un analyseur de réseau Agilent 8753 ES (b) est utilisé pour mesurer les paramètres S de la cellule APC 7 (c), contenant l'échantillon sous test.

une représentation des caractéristiques électromagnétiques des composites à l'aide de quantités effectives est donc appropriée. Cette méthode permet de calculer simultanément ε et μ d'un matériau à l'aide de l'exploitation des paramètres de transmission S_{21} et de réflexion S_{11} d'une ligne coaxiale contenant l'échantillon sous test, voir figure 2.13 (b). L'analyse électromagnétique de la ligne de propagation permet d'écrire :

$$S_{21}(\omega) = \frac{(1 - \Gamma^2)T^2}{1 - \Gamma^2 T^2}, \quad (2.7)$$

$$S_{11}(\omega) = \frac{(1 - T^2)\Gamma^2}{1 - \Gamma^2 T^2}, \quad (2.8)$$

où Γ et T correspondent au coefficient de réflexion et de transmission, respectivement. Les équations (2.7) et (2.8) permettent de déterminer Γ et T par la connaissance $S_{11}(\omega)$ et de $S_{22}(\omega)$.

Ces quantités peuvent être utilisées pour calculer ε et μ :

$$\mu = \mu' - j\mu'' = \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right) \frac{j \ln(T)}{2\pi d} \frac{c}{F}, \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{\left(\frac{j \ln(T)}{2\pi d} \frac{c}{F} \right)^2}{\mu}, \quad (2.10)$$

où c représente la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique, d est l'épaisseur de l'échantillon (figure 2.13 (b)) et F est la fréquence électromagnétique de l'onde, respectivement.

Cette caractérisation micro-onde requiert l'usage d'un analyseur de réseau⁴ (Agilent 8753 ES) pour mesurer les paramètres S de la cellule contenant l'échantillon sous test (figure 2.14). Nous

4. Avant d'effectuer la mesure des paramètres S , une calibration du type SOLT est réalisée. Dans un premier

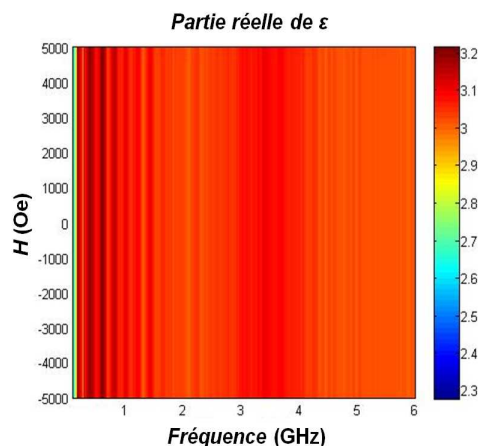


FIGURE 2.15 – Représentation bi-dimensionnelle de la partie réelle de la permittivité d'un échantillon étalon de résine époxyde en fonction de la fréquence d'une part, et d'une excitation magnétique d'autre part.

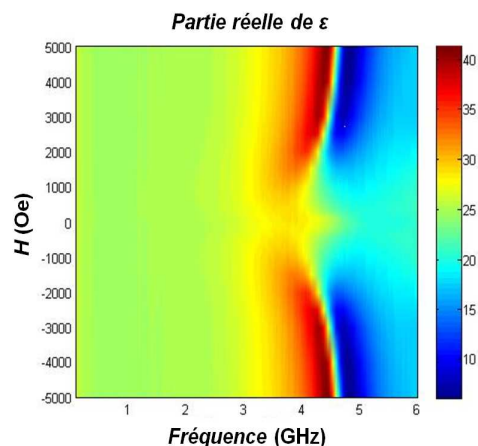


FIGURE 2.16 – Représentation de la partie réelle de la permittivité (relative) d'un échantillon Ni/BaTiO₃ (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO₃ et 32.35 vol.% de porosité) en fonction de la fréquence et du champ magnétique.

effectuons un balayage en fonction de la fréquence (100 MHz-6 GHz) d'une part, et éventuellement d'un champ magnétique statique appliqué perpendiculairement à l'axe du tore d'autre part, dans une gamme de champs de ± 5 kOe, ce qui permet d'avoir accès aux variations de ε et μ sous l'effet d'une excitation magnétique statique.

A titre illustratif, les figures 2.15 et 2.16 présentent la dépendance de la partie réelle de la permittivité d'un échantillon étalon de résine époxyde et d'un composite Ni/BaTiO₃, respectivement, en fonction de la fréquence sous l'action d'une excitation magnétique. L'analyse de la dépendance de la réponse diélectrique de structures ME sous l'action d'un champ magnétique sera détaillée au Chapitre 4. La représentation bi-dimensionnelle de la figure 2.16 permet de visualiser la dépendance de la permittivité d'un NC Ni/BaTiO₃ qui présente la propriété de magnétoélectricité par contraste au cas d'un diélectrique pur (résine époxyde) pour lequel l'action d'un champ magnétique n'a aucun effet (figure 2.15).

temps, on effectue indépendamment la calibration des câbles APC7 (reliés à chaque port de l'analyseur) en réflexion à l'aide d'étalons. Ces étalons sont associés à un court-circuit (SHORT), un circuit ouvert (OPEN) et un circuit chargé à 50 Ω (LOAD). Enfin, la calibration se termine par la mesure en transmission qui consiste à relier les deux câbles sans la cellule coaxiale. La caractérisation d'un échantillon étalon (résine époxyde) permet de valider la qualité de la calibration.

2.5 Magnétométrie vectorielle (VSM)

Le VSM⁵ permet de mesurer les variations de la composante longitudinale de l'aimantation d'un matériau magnétique en fonction du champ qui lui est appliqué à température ambiante.

2.5.1 Principe général

Le matériau est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant (figure 2.17) pouvant créer un champ magnétique statique uniforme jusqu'à ± 19 kOe mesuré à l'aide d'une sonde à effet Hall (Lakeshore). Le contrôle des appareils est assuré par une interface Labview. L'échantillon

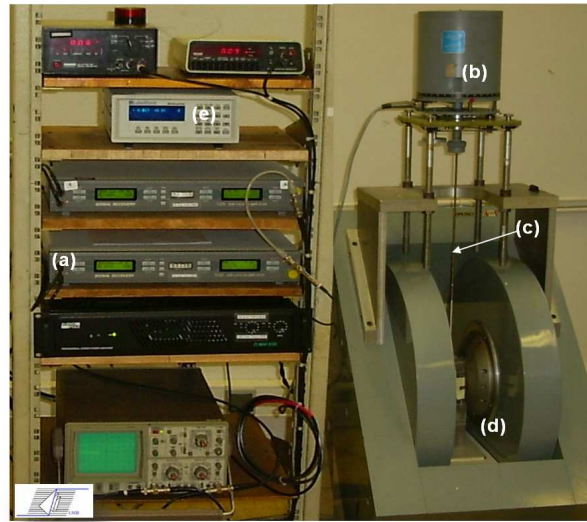


FIGURE 2.17 – Image du magnétomètre utilisé (LMB). Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (d) sont amplifiées par une détection synchrone Signal Recovery 7225 (a). Celle-ci permet également le contrôle de la tête de vibration (b) et (c). La valeur du champ magnétique correspondant à l'intensité appliqué par l'alimentation bipolaire est mesurée par une sonde à effet Hall du type Lakeshore (e).

est soumis à un mouvement vertical sinusoïdal définie à une fréquence de vibration de 83.9 Hz. La variation du flux magnétique associée à l'échantillon sous test est mesurée à l'aide des bobines de détection dont l'axe est placé parallèlement au champ magnétique appliqué. Cette configuration permet de définir la composante longitudinale de l'aimantation. Conformément à la loi de Lentz, la différence de potentiel e , mesurée aux bornes des bobines de détection est proportionnelle à la vitesse de variation du flux magnétique $\partial\phi$ selon :

$$e = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = -M\left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right), \quad (2.11)$$

où M désigne le moment magnétique de l'échantillon, B l'induction magnétique produite par le courant i fictif circulant dans les bobines de détection et l'axe z défini parallèlement à la canne

5. magnétomètre à échantillon vibrant

de vibration.

2.5.2 Définition des propriétés magnétiques statiques de l'aimantation

Parmi les propriétés magnétiques statiques qui définissent un cycle d'hystérésis, les caractéristiques principales sont :

- ⊙ M_s : l'aimantation à saturation,
- ⊙ H_c : le champ coercitif,
- ⊙ M_r : l'aimantation rémanente.

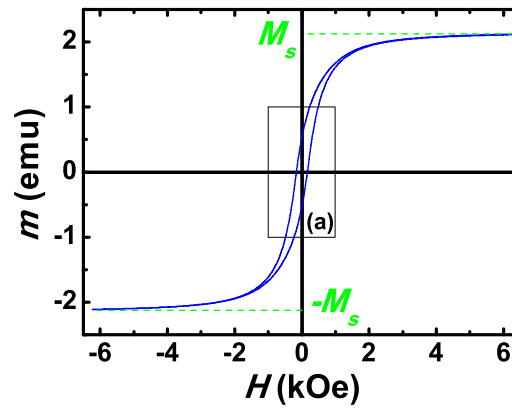


FIGURE 2.18 – Définition de M_s . Cycle d'hystérésis de l'échantillon NiBTO-g4 (8.01 vol.% de Ni, 60.99 vol.% de BaTiO₃ et 31.00 vol.% de porosité). Le cadre (a) est représenté à la figure 2.19. Mesure à température ambiante. Le champ magnétique extérieur H est appliqué selon l'axe du tore.

Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué à un matériau ferromagnétique, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch. Si le champ est suffisamment faible (courbe de première aimantation), les déplacements de parois sont réversibles, et les variations de l'aimantation sont réversibles. Le matériau est dans le régime de Rayleigh.

Si H est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui définit l'aimantation à saturation M_s . Tous les moments magnétiques sont parallèles à H . A titre illustratif, la figure 2.18 présente le cycle d'hystérésis d'un NC du type Ni/BaTiO₃ contenant 8.01 vol.% de Ni. Dans cette figure M_s est exprimée en emu. Pour remonter aux valeurs de M_s en Gauss, on pose que :

$$M_s[\text{Gauss}] = \frac{4\pi M_s[\text{emu}]}{V[\text{cm}^3]}, \quad (2.12)$$

où V est le volume de l'échantillon.

Arrivée à l'état de saturation, si le champ H décroît l'aimantation décroît pour atteindre une aimantation rémanente M_r lorsque $H=0$. Cette aimantation rémanente ne peut-être réduite à

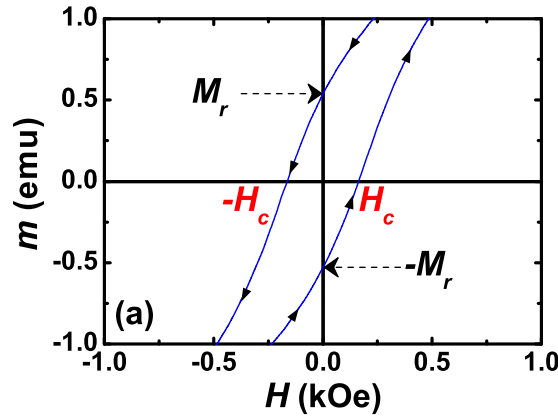


FIGURE 2.19 – Définition de H_c et de M_r . Cycle d'hystérésis de l'échantillon NiBTO-g4 (8.01 vol.% de Ni, 60.99 vol.% de BaTiO₃ et 31.00 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. Le champ magnétique extérieur H est appliqué selon l'axe du tore.

une aimantation nulle qu'en appliquant un champ $-H_c$ opposé à l'aimantation (figure 2.19). Le champ $-H_c$ est nécessaire pour annuler l'aimantation, il définit le champ coercitif.

2.6 Étude de la dynamique de l'aimantation par résonance ferromagnétique (RFM)

La résonance ferromagnétique (RFM) est une technique de choix permettant d'étudier les propriétés dynamiques de matériaux magnétiques. Cette technique, de nature spectroscopique, donne accès à la dérivée de la puissance absorbée (dP/dH) par l'échantillon. Toutefois, elle ne permet pas de déterminer les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité, contrairement aux techniques inductives de type cellule monospire (Peuzin). La RFM est généralement utilisée dans le cadre d'études fondamentales pour analyser le spectre des excitations élémentaires existant dans les solides magnétiques.

2.6.1 Principe général

Le principe général est de soumettre l'échantillon sous test à un signal excitateur radio-fréquence (rf), $\vec{h}_{rf}(\omega)$, de faible amplitude et de pulsation ω , en présence d'un champ magnétique statique \vec{H} . Le champ excitateur induit une oscillation de l'aimantation autour de la configuration d'équilibre. Lorsque sa fréquence coïncide avec la fréquence propre d'une oscillation magnétique, un phénomène d'absorption résonante se produit.

Considérons un champ statique \vec{H} faisant un angle θ avec l'aimantation \vec{M} . Sous l'action du champ un couple s'exerce sur le moment \vec{M} , et le moment magnétique de l'échantillon effectue un mouvement de précession autour du champ statique. L'équation du mouvement de l'aimantation

est :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \wedge \vec{H}, \quad (2.13)$$

γ est le rapport gyromagnétique lié au magnéton de Bohr μ_B et au facteur de Landé par l'expression :

$$\gamma = g \frac{\mu_B}{h}. \quad (2.14)$$

Le champ rf, $\vec{h}_{rf}(\omega) = \vec{h} \exp(i\omega t)$, de fréquence ω ouvre un angle de précession θ autour du champ statique \vec{H} . L'angle d'équilibre atteint en régime stationnaire est déterminé par la compétition entre le couple moteur dû au champ rf et le couple d'amortissement qui tend à ramener \vec{M} selon l'orientation de \vec{H} . Le couplage de \vec{h}_{rf} avec \vec{M} atteint un minima lorsque $\omega = \omega_{res}$. L'expression de la fréquence de résonance pour un milieu infini isotrope est définie par :

$$\omega_{res} = \gamma H_{res}, \quad (2.15)$$

où H_{res} correspond au champ de résonance. A la résonance, l'angle de précession augmente considérablement : cela se traduit par une absorption du signal hyperfréquence. L'absorption (après intégration de signal dérivé) présente une forme Lorentzienne (dans le cas idéal) dont la largeur à mi-hauteur traduit le temps de relaxation τ , suivant l'expression :

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma \tau}. \quad (2.16)$$

Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, où l'on considère les moments magnétiques fortement couplés entre eux, l'équation d'évolution de l'aimantation prend la forme donnée par Landau-Lifschitz-Gilbert [44] :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_{eff} + \alpha \frac{\vec{M}}{M_s} \wedge \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}, \quad (2.17)$$

H_{eff} étant le champ effectif et α le coefficient dissipatif de Gilbert, sans dimension et positif.

L'originalité du spectromètre utilisé au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (LMB) réside dans sa cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'une ligne micro-ruban en réflexion. C'est un ruban rectiligne en or d'une largeur ω d'environ 1 mm et d'épaisseur comprise entre 10 et 20 μm . Celui-ci repose sur un substrat en alumine d'épaisseur h et de permittivité relative $\epsilon' \approx 9$ dans le domaine hyperfréquence. La valeur du rapport ω/h est choisie de telle sorte que l'impédance de la cellule soit adaptée à 50 Ω .

La ligne est alimentée par un courant délivré par un synthétiseur hyperfréquence Anritsu MG3694B (figure 2.20). La puissance du signal incident peut varier entre 0.01 et 200 mW, le champ magnétique excitateur est d'environ 10 mOe pour 1 mW. L'usage d'une ligne micro-ruban permet d'exploiter pleinement les capacités du synthétiseur et donc d'effectuer des mesures dans une large bande de fréquences de quelques dizaines de MHz à plus de 25 GHz. Le champ magnétique excitateur possède essentiellement une composante planaire orientée perpendiculairement à la ligne.

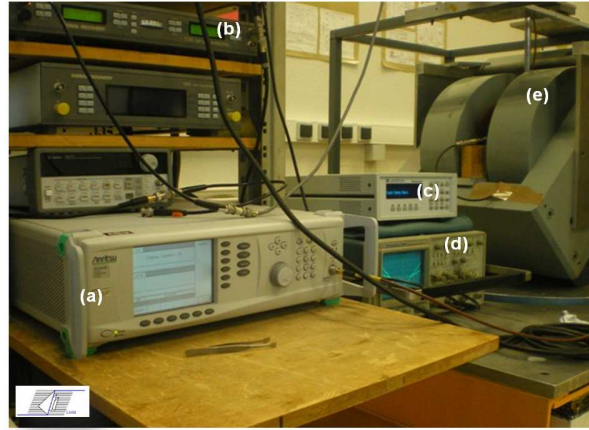


FIGURE 2.20 – Image du montage de RFM. (a) synthétiseur Anritsu MG3694B (10 MHz-40 GHz). (b) détection synchrone Signal Recovery 7225. (c) Sonde à effet Hall Lakeshore 450. (d) Oscilloscope permettant de visualiser la modulation de référence avant et après amplification. (e) Entrefer.

La cellule montée sur une canne verticale est placée entre les pôles d'un électroaimant. Les mesures de RFM réalisées au cours de cette étude correspondent à une configuration perpendiculaire où le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'échantillon. Les spectres de RFM ont été mesurés en effectuant un balayage en champ magnétique entre 0 et 18 kOe pour plusieurs valeurs de la fréquence entre 6 et 28 GHz. L'utilisation d'une modulation en champ magnétique associée à un amplificateur à détection synchrone (Signal Recovery 7225) permet d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit et donc la sensibilité du banc de mesure. Le signal enregistré correspond à la dérivée de la puissance absorbée de l'échantillon en fonction de l'amplitude du champ magnétique polarisant.

2.6.2 Définition des propriétés magnétiques dynamiques de l'aimantation

L'utilisation d'un synthétiseur large bande (100 MHz-40 GHz) associé à une cellule micro-ruban en réflexion permet de caractériser spectralement la raie RFM. A titre illustratif, la raie de RFM d'un échantillon de la série de NC Ni/BaTiO₃ (17.1 vol.% de Ni) à 15 GHz est présentée à la figure 2.21. Du fait de la forme dérivée du signal, la valeur du champ de résonance H_{res} est prise à la transition entre le lobe positif et négatif de la raie⁶ par rapport à la ligne de base, ΔH_{pp} définissant la largeur pic à pic.

A la résonance, l'analyse de ces caractéristiques en fonction de la fréquence $\omega_{res}/2\pi$ nous amène à représenter $\omega_{res}(H_{res})$ et $\Delta H_{pp}(\omega_{res})$ aux figures 2.22 et 2.23, respectivement. Ces dépendances permettent d'apporter des informations fines sur la réponse dynamique de l'échantillon sous test à travers les paramètres suivants :

6. correspondant au maximum de la puissance absorbée sous forme intégrée

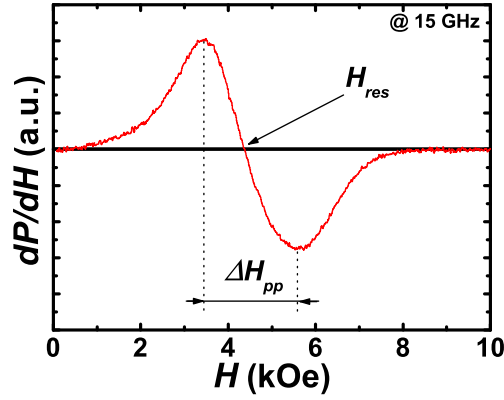


FIGURE 2.21 – Définitions du champ de résonance H_{res} et de la largeur de raie ΔH_{pp} . Spectre de RFM de l'échantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. Fréquence excitatrice : 15 GHz

- ⊙ γ et g , le rapport gyromagnétique et le facteur de Landé, respectivement
- ⊙ H_{int} , le champ interne
- ⊙ H_{eff} , le champ effectif
- ⊙ α , le coefficient d'amortissement de Gilbert

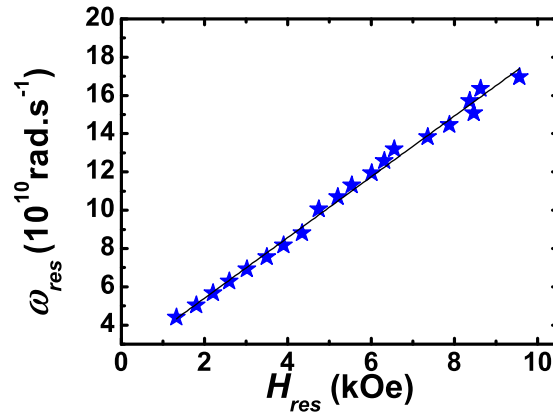


FIGURE 2.22 – Dépendance de la pulsation ω_{res} en fonction du champ magnétique H_{res} , à la résonance. Échantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu correspond à un ajustement linéaire des données expérimentales.

Sur un exemple, nous explicitons la méthode utilisée pour définir les paramètres caractéristiques γ , H_{int} et H_{eff} du NC Ni/BaTiO₃ à 17.1 vol.% de Ni. Dans le cas présent, le champ magnétique extérieur H est placé perpendiculairement au plan de l'échantillon (de plus $H \perp h_{rf}$, h_{rf} étant le champ excitateur). La relation de dispersion utilisée est : $\omega_{res} = \gamma(H_{res} + H_{int})$ [112].

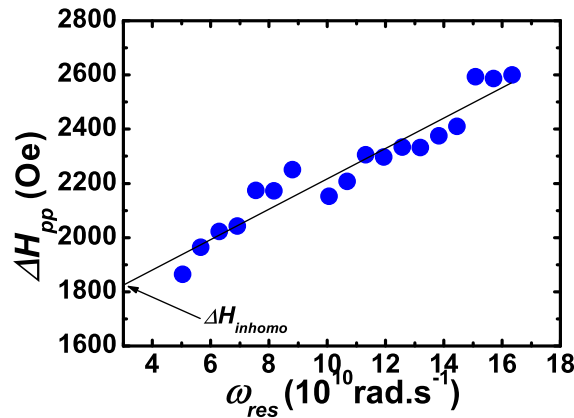


FIGURE 2.23 – Dépendance de la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de ω_{res} . Echantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu correspond à l'ajustement des données expérimentales.

L'ajustement des données expérimentales à l'aide de cette relation permet de remonter aux propriétés dynamiques de l'aimantation. Les mesures des propriétés magnétiques statiques par magnétométrie permettent également de déterminer le champ effectif par l'équation suivante : $H_{eff} = H_{int} + 4\pi M_s$.

L'étude des propriétés magnétiques de NCs met en évidence des largeurs de raies élevées qui suggèrent une forte contribution des inhomogénéités dans la réponse dynamique. L'Eq. 2.18 prend en compte cette contribution, où l'on fait l'hypothèse de l'additivité de la contribution extrinsèque, liée aux inhomogénéités (ΔH_{inhomo}), et celle intrinsèque qui est linéaire en fonction de ω (ΔH_{homo}) :

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{inhomo} + \Delta H_{homo} = \Delta H_{inhomo} + \frac{2\alpha\omega}{\sqrt{3}\gamma}. \quad (2.18)$$

La figure 2.23 illustre la dépendance de la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de ω_{res} (pour le même échantillon que celui considéré à la figure 2.22). L'équation 2.18 permet d'accéder à ΔH_{inhomo} et au coefficient d'amortissement α par la définition de ΔH_{homo} .

2.6.3 Procédure expérimentale

2.6.3.1 Dépendance de la raie spectrale en fonction de la dimension des échantillons

Une étude systématique permettant d'exprimer la dépendance de la réponse dynamique de l'aimantation (RFM) en fonction du volume d'un NC sur la ligne micro-ruban (voir figure 2.24) a été effectuée. La figure 2.25 illustre la puissance absorbée (intégration des valeurs expérimentales de la dérivée de la puissance absorbée) en fonction du champ magnétique pour différents volumes (1 à 27 mm³) du NC de la série Ni/ZnO à 25.5 vol.% de Ni. La mesure a été réalisée sous une fréquence excitatrice radiofréquence (rf) de 16 GHz à température ambiante. Plus le volume

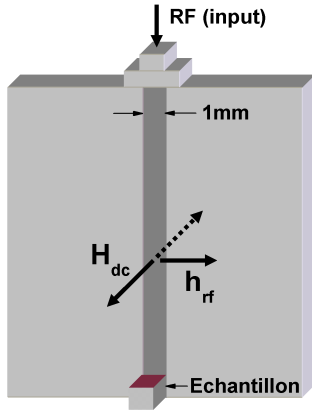


FIGURE 2.24 – Description schématique de la cellule micro-ruban utilisée pour les mesures par RFM. Le champ magnétique statique, H_{dc} , est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon avec $H_{dc} \perp h_{rf}$.

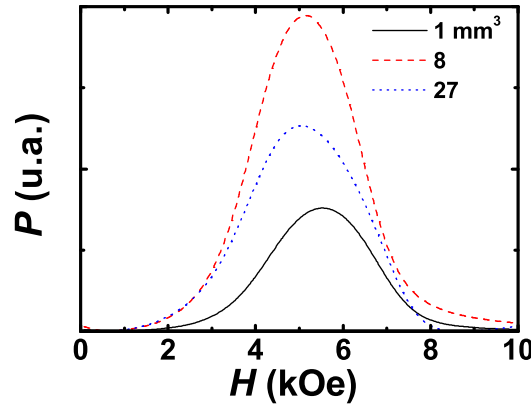


FIGURE 2.25 – Représentation de la puissance absorbée (intégration des valeurs expérimentales de la dérivée de la puissance absorbée) en fonction du champ magnétique pour différents volumes (1 à 27 mm³) d'un NC de la série Ni/ZnO à 25.5 vol.% de Ni. Les chiffres indiqués correspondent aux différents volumes compris entre 1 et 27 mm³. La mesure a été réalisée avec la fréquence excitatrice de 16 GHz, à température ambiante.

augmente, moins l'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide d'une Lorentzienne pure est valide. D'après les caractéristiques de la cellule micro-ruban (figure 2.24), on constate que plus la dimension de l'échantillon cubique se rapproche de la largeur de la ligne (1 mm), plus le champ excitateur est homogène dans l'ensemble du matériau sous test. Ceci explique pourquoi la résonance des échantillons à 8 et 27 mm³ s'écarte de la symétrie Lorentzienne, car l'absorption contient plusieurs résonances corrélées au fait que le champ rf n'est pas homogène dans tout le volume de l'échantillon. C'est-à-dire que l'échantillon ne voit pas le même champ excitateur dans tout son volume : cela induit inévitablement des résonances pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué.

Cette étude a permis de définir une taille optimale d'échantillon. Ainsi tous les échantillons pour les mesures RFM ont été formatés aux dimensions suivantes : $1 \times 1 \times 1$ mm³.

2.7 Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Des mesures par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été également effectuées sur les deux séries de NCs : Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. Les fractions volumiques de chaque composé

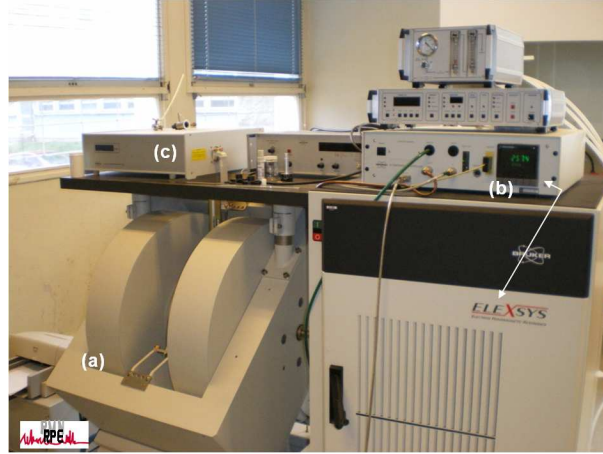


FIGURE 2.26 – Image du montage de RPE. (a) Entrefer. (b) Contrôle de la température et acquisition des données. (c) Spectromètre.

sont résumées dans l'annexe B. Les échantillons sous forme de cube de 1 mm³ sont les mêmes



FIGURE 2.27 – Cavité résonante Bruker (TE₁₀₂)

que ceux utilisés dans le cadre des mesures RFM. L'échantillon sous test est placé sur un support en quartz qui est introduit dans un tube en quartz adapté aux dimensions de la cellule. Le spectromètre RPE (Elexsys 500) est représenté à la figure 2.26. Par comparaison aux mesures RFM qui sont large-bande, une cavité résonante à la fréquence unique de 9.4 GHz (bande X) est ici utilisée. C'est une cavité Bruker de type TE₁₀₂, voir la figure 2.27. L'usage d'un cryostat permet d'étudier la dépendance de la raie RPE en fonction de la température (ici, entre 150 et 300 K). L'usage d'une détection synchrone (EGG Princeton) conduit à une signature de la puissance absorbée sous forme de dérivée. Une procédure similaire aux traitements des données expérimentales de RFM est utilisée pour en déduire le champ de résonance H_{res} et la largeur de raie ΔH_{pp} . Le facteur de Landé, g , est obtenu en tenant compte de H_{res} et de F (fréquence de la cavité) en fonction de la température à l'aide de l'équation suivante :

$$g = 0.71448 - 10^{-6} F / H_{res}, \quad (2.19)$$

avec F en GHz et H_{res} en kOe. La caractérisation de la raie RPE des nanopoudres pures non compactées de Ni et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a également été réalisée en plaçant les poudres dans un capillaire en quartz d'un diamètre inférieur au mm.

2.8 Dynamique de spin

Deux autres méthodes ont été adoptées pour caractériser les propriétés micro-ondes des échantillons à l'aide : (1) d'une cellule micro-ruban et (2) d'une caractérisation de type onde de spin, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de L. Lutsev à l'Université de Saint Petersburg (Russie).

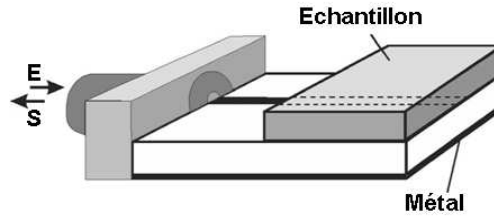


FIGURE 2.28 – Représentation schématique de la ligne micro-ruban. E et S correspondent à l'entrée et à la sortie, respectivement.

L'absorption électromagnétique a été mesurée à l'aide d'une ligne micro-ruban en circuit ouvert adaptée à $50\ \Omega$. La représentation schématique de cette cellule est illustrée à la figure 2.28. L'utilisation d'un analyseur de réseau Hewlett-Packard HP 8410A a permis d'effectuer des mesures sur une large gamme de fréquence entre 2 et 16 GHz. L'échantillon est placé sur le bord de la cellule, comme indiqué. L'influence des résonances dimensionnelles de la ligne coaxiale et de la cellule chargée du matériau sous test ont été prises en compte afin d'obtenir les spectres d'absorption induits par l'échantillon. Les pertes induites par l'échantillon placé sur la cellule micro-ruban sont définies par l'équation suivante :

$$L = -10 \log(W_r/W_i), \quad (2.20)$$

où W_i et W_r désignent la puissance incidente et réfléchie, respectivement. Tous les spectres d'absorption ont été effectués à température ambiante.

La représentation schématique de la cellule de caractérisation des ondes de spin (SW)⁷ est illustrée à la figure 2.29. L'échantillon est placé sur un film ferromagnétique du type grenat yttrium fer $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) déposé sur un substrat de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG). Les SWs sont induites par le courant alternatif passant dans l'antenne génératrice et sont ensuite captées par l'antenne de réception. Le champ magnétique $h(k, x, y, t)$ des SWs qui se propage dans le film de YIG

7. Spin Wave

interagit avec l'échantillon. L'interaction entre l'échantillon et les SWs entraîne des changements dans la relation de dispersion, dans la vitesse de groupe et dans les pertes des SWs. Les ondes de spin de surface [113, 114] (SMSWs)⁸ ont été caractérisées de la façon suivante : le champ magnétique H est appliqué parallèlement à la surface du film. La relation de dispersion $\omega(k)$ des SMSWs peut être décrite par l'équation suivante :

$$\omega^2(k) = \Omega_0^2 + \frac{1}{4}\Omega_M^2[1 - \exp(-2kD)], \quad (2.21)$$

où $\omega(k) = 2\pi F(k)$ correspond à la fréquence circulaire des SMSWs, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et λ représentent le vecteur d'onde et la longueur d'onde, respectivement ; $\Omega_0 = \gamma[H(H + 4\pi M)]^{1/2}$ correspond à la fréquence de résonance ferromagnétique, $\Omega_M = \gamma 4\pi M$, où $4\pi M$ est l'aimantation du film ferromagnétique, γ le rapport gyromagnétique, et D l'épaisseur du film. Selon cette relation de dispersion, les SMSWs existent dans un intervalle de fréquence compris entre $\frac{\Omega_0}{2\pi}$ et $\frac{1}{2\pi}(\Omega_0^2 + \frac{1}{4}\Omega_M^2)^{1/2}$. La vitesse de groupe des SMSWs est donnée par l'équation suivante :

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\Omega_M^2 D}{4\omega e^{-2kD}}. \quad (2.22)$$

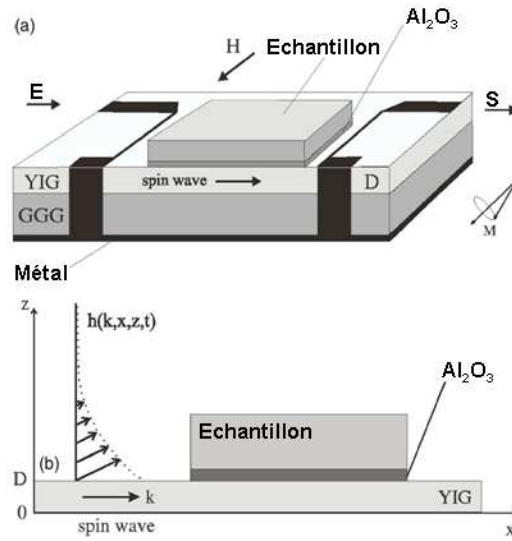


FIGURE 2.29 – (a) Représentation schématique de la cellule de caractérisation des ondes de spin. (b) La distribution en z du champ magnétique alternatif $h(k, x, y, t)$ d'ondes de spin pour un vecteur d'onde k donné. E et S correspondent à l'entrée et à la sortie, respectivement.

La cellule de caractérisation des SWs est caractérisée par plusieurs paramètres : la distance entre les antennes de la cellule (émission/réception) a été fixée à 10 mm et l'épaisseur D du film de YIG est égale à $10.1 \mu\text{m}$; l'épaisseur du substrat de GGG est de $500 \mu\text{m}$. La mise à la masse de la cellule est assurée par la métallisation de la partie inférieure du substrat (voir la

8. Surface magnetostatic spin waves

figure 2.29). Une des extrémités des antennes est reliée à la masse tandis que les deux autres correspondent aux connections d'entrée et de sortie avec l'analyseur de réseau. La couche de diélectrique entre l'échantillon et le film de YIG permet de réguler les interactions entre l'échantillon et la propagation des SWs. Par exemple, au cours de l'étude des échantillons du type Ni/ZnO et Ni/ γ Fe₂O₃, une couche d'alumine de 1 mm d'épaisseur a été utilisée afin de réduire l'interaction entre le champ magnétique alternatif des SWs et l'échantillon. Trois canaux ont été utilisés pour la caractérisation de la propagation des SWs correspondant à l'amplitude, à la phase et à la fréquence de balayage, respectivement. L'amplitude et la fréquence de balayage ont été utilisées pour mesurer les pertes des SWs. La phase et la fréquence de balayage sont nécessaires pour caractériser la dispersion des SWs, ainsi que pour évaluer leur vitesse de groupe.

L'étude des propriétés magnétiques statiques (VSM) et dynamiques (RFM) de l'aimantation ainsi que des propriétés de transport (technique des quatre pointes) ont été réalisées dans le cadre d'une étroite collaboration avec Jamal Ben Youssef, Ingénieur CNRS au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (LMB) de l'Université de Bretagne Occidentale.

Chapitre 3

NCs Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃/ZnO

Résumé :

Ce chapitre est dédié à une étude comparative des propriétés magnétiques statiques et dynamiques, de NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃ en fonction de la fraction volumique de la phase magnétique. Les séries de NCs granulaires ont été élaborées par pressage uniaxial de nanopoudres de Ni, ZnO et γ -Fe₂O₃, à température ambiante. Une ligne micro-ruban en réflexion a été utilisée pour mesurer les raies spectrales de RFM sur une large gamme de fréquences (6-28 GHz). Nous émettons l'hypothèse que les spectres RFM sont largement dépendants de la distribution des agrégats de nanoparticules magnétiques dont les propriétés d'absorption résonnante sont pilotées par un champ magnétique effectif. Celui-ci est composé du champ magnétique externe appliqué, du champ dipolaire moyen (magnétostatique) et du champ d'anisotropie distribué de façon aléatoire dans le matériau. Nos observations montrent que la fréquence excitatrice et le champ magnétique appliqué influencent fortement la raie spectrale RFM. Deux faits ont été identifiés dans les mesures RFM : d'une part, le champ de résonance H_{res} du mode uniforme augmente linéairement avec la pulsation à la résonance ω_{res} , le champ magnétique externe étant appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon, dépendance permettant de caractériser finement les propriétés magnétiques dynamiques de ces NCs, par exemple, le facteur de Landé, g , qui varie de 1.48 à 2.05 sur l'intervalle d'étude de la fraction volumique de Ni. D'autre part, il n'existe pas de corrélation évidente entre la largeur de raie spectrale et la fréquence en raison des fortes inhomogénéités de la résonance illustrées par des $\Delta H_{pp}=2000 \pm 200$ Oe. Une comparaison de ces mesures avec celles précédemment effectuées [4] concernant des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ sera proposée. Les propriétés magnétiques statiques caractérisées par VSM montrent que la coercitivité et le rapport M_r/M_s des NCs dépendent des interactions intergranulaires dans les NCs. Des

mesures par RPE ont également été effectuées sur une gamme de température de 150 à 300 K. L'analyse de ces caractérisations a mis en évidence la corrélation entre les caractéristiques des spectres RPE à 9.40 GHz, des spectres RFM à 9 et 10 GHz, et des pertes des ondes de spin à 9.40 GHz.

Sommaire

3.1	Introduction	72
3.2	Propriétés magnétiques statiques des NCs Ni/ZnO, Ni/γ-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃/ZnO.	73
3.3	RFM dans les NCs du type Ni/ZnO, Ni/γ-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃ /ZnO	76
3.4	RPE dans les NCs du type Ni/ZnO et Ni/γ-Fe₂O₃	82
3.5	Corrélation entre les analyses RFM, RPE et la caractérisation dynamique des ondes de spin	88
3.6	Discussion	89
3.7	Conclusion	92

3.1 Introduction

Le point de départ de l'étude présente prend son origine dans les travaux récents de l'équipe Modélisation et Technologies de Matériaux du pôle Micro-Ondes et Matériaux du lab-STICC [3, 4]. Ces premiers travaux, qui concernent des composites magnétique/diélectrique (ex : γ -Fe₂O₃/ZnO), avaient pour objectif d'analyser en profondeur les conséquences d'une dilution de la phase magnétique sur les propriétés électromagnétiques et magnétiques effectives de ces NCs. L'étude des propriétés magnétiques statiques et dynamiques de l'aimantation de NCs γ -Fe₂O₃/ZnO [4] réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (LMB-équipe COUPLAGE), a permis de montrer que la largeur de raie RFM est très sensible aux inhomogénéités magnétiques, cette largeur augmentant avec un accroissement de la fraction volumique de la phase magnétique. Différents mécanismes ont été examinés afin d'expliquer la réponse dynamique RFM : l'amortissement intrinsèque de Gilbert, l'élargissement des raies d'absorption induit par les inhomogénéités magnétiques, et enfin la relaxation magnétique extrinsèque. L'amortissement dû aux interactions interparticulaires et celui dû aux effets interfaciaux ont été analysés. La largeur de raie inhomogène, ΔH_{inhomo} , due aux effets de surface/interface diminue avec la réduction de la taille des particules, alors que la largeur de raie homogène ΔH_{homo} , due aux interactions interparticulaires, augmente avec l'accroissement de la fraction volumique de la phase magnétique dans le NC. L'identification du rôle de la taille des grains et de leur composition dans les modes d'échanges proposée par le modèle Aharoni a suscité de nombreuses activités dans l'étude des mécanismes de l'aimantation de nanophases. Le modèle, concernant de petites sphères ferromagnétiques, est valide lorsque l'énergie magnétostatique est faible par rapport à l'énergie d'échange. Dans cet esprit, il est à noter que Viau et *al.* ont observé des résonances multiples de la perméabilité effective dans le système Fe_{0.13}[Ni₈₀Co₂₀]_{0.87} résultant des contributions de l'énergie d'échange sur la précession de l'aimantation dans les particules.

Dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude RFM en fonction du champ magnétique, de la fréquence excitatrice et de la composition des NCs. L'accent est mis sur la compréhension des propriétés de résonance (la position des raies et largeurs). Une autre motivation pour ce travail sera d'examiner de plus près la similitude entre les spectres des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ et Ni/ZnO.

Le chapitre est partitionné comme suit : premièrement, les propriétés magnétiques statiques des NCs Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃, et γ -Fe₂O₃/ZnO sont présentées en fonction de la fraction volumique des phases magnétiques, études préliminaires permettant d'affiner l'interprétation des mesures de la réponse dynamique par RFM. Deuxièmement, les dépendances de la raie spectrale de RPE de ces NCs sont présentées en fonction de la température, les mesures par RFM et RPE à température ambiante ayant été corrélées avec les mesures des pertes des ondes de spin en fonction de la fraction volumique de Ni dans deux types de matrices (ZnO et γ -Fe₂O₃). Enfin, ce chapitre se termine par une discussion générale sur les propriétés magnétiques statiques et

dynamiques de l'aimantation en fonction des espèces magnétiques mises en jeu dans ces NCs.

3.2 Propriétés magnétiques statiques des NCs Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃/ZnO.

Préalablement à la caractérisation dynamique de ces NCs, une étude des propriétés magnétiques statiques par VSM a été réalisée à température ambiante. A la figure 3.1, un cycle d'hystérésis typique illustrant la variation de l'aimantation en fonction de l'application d'un champ magnétique extérieur pour un NC Ni/ZnO contenant 9 vol.% de Ni est présenté. Les mesures ont été réalisées dans deux configurations : $H_{dc} \perp$ (Per) et \parallel (Par) au plan de l'échantillon. Les

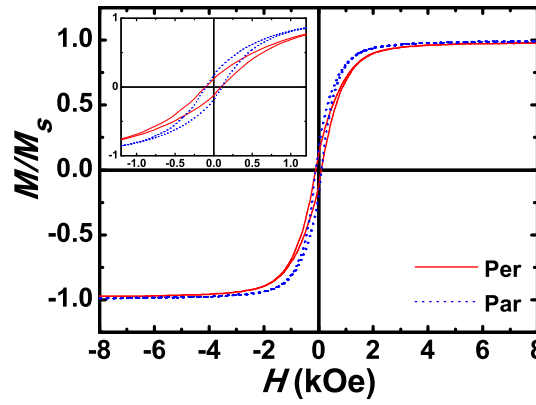


FIGURE 3.1 – Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour l'échantillon nNiZ8 (Ni/ZnO) contenant 9 vol.% de Ni selon les deux géométries Per et Par. Mesure à température ambiante. L'insert correspond à un agrandissement du cycle d'hystérésis autour du champ coercitif.

différences en terme d'aimantation selon les deux orientations de l'étude sont assez minimes. Cela suggère que l'utilisation d'une pression de compactage uniaxiale, dans la gamme de celles utilisées lors de la fabrication de ces échantillons n'induit qu'une légère anisotropie selon l'axe de compactage. Cependant, les champs de saturation permettant l'alignement total de tous les moments magnétiques sont similaires. Les résultats qui seront présentés par la suite ne concernent que les mesures où l'échantillon est dans une géométrie Per. Ces mesures ont permis d'extraire les caractéristiques magnétiques statiques suivantes : l'aimantation à saturation M_s , le champ coercitif H_c , et le rapport M_r/M_s . Les propriétés magnétiques statiques des NCs Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃, et γ -Fe₂O₃/ZnO sont résumées aux figures 3.2 et 3.3 en fonction de la fraction volumique respective de Ni et de γ -Fe₂O₃.

Nous avons tout d'abord comparé l'influence de la fraction volumique du Ni sur les propriétés magnétiques des NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. Nous observons que M_s pour les NCs Ni/ZnO augmente linéairement avec la fraction volumique de Ni (figure 3.2 (a)) suggérant qu'il n'y a

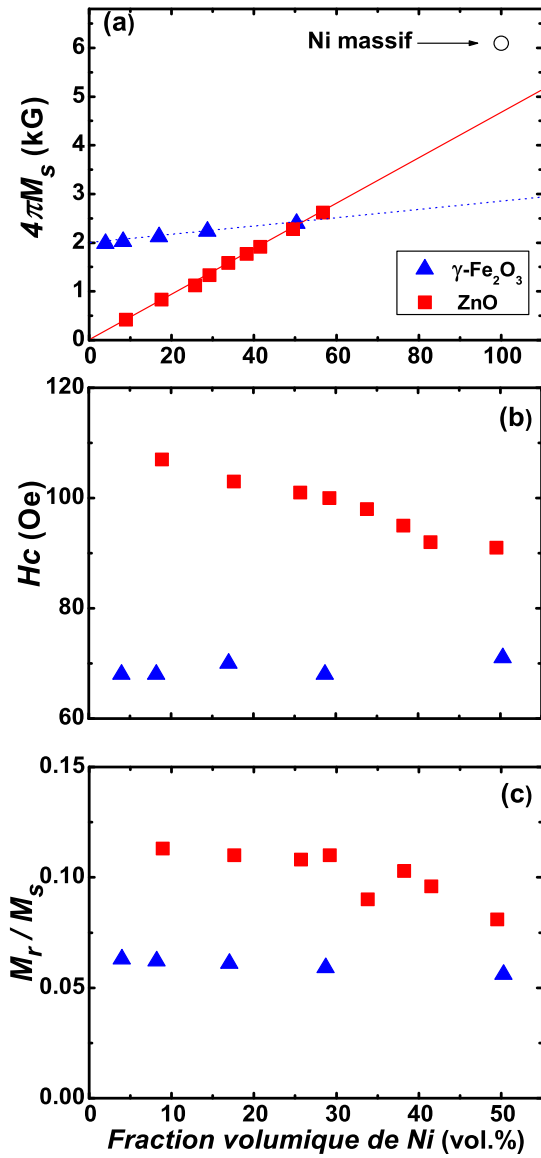


FIGURE 3.2 – Représentation de l'aimantation à saturation $4\pi M_s$ (a), du champ coercitif H_c (b) et du rapport M_r/M_s (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de γ -Fe₂O₃ et de ZnO. Mesure à température ambiante.

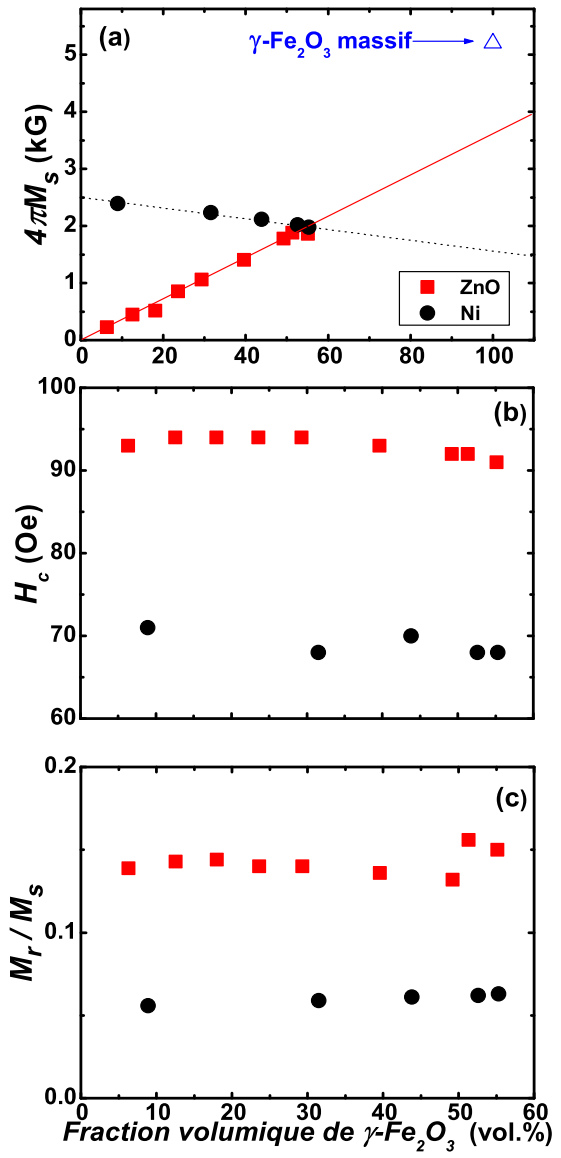


FIGURE 3.3 – Représentation de l'aimantation à saturation $4\pi M_s$ (a), du champ coercitif H_c (b) et du rapport M_r/M_s (c) en fonction de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à température ambiante.

aucune modification des propriétés de la phase magnétique durant le processus d'élaboration des NCs (le Ni reste ferromagnétique sur la série de NCs Ni/ZnO quelle que soit la fraction volumique de Ni). L'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide d'une fonction linéaire a permis de mettre en évidence une différence significative entre la valeur de $4\pi M_s$ extrapolée à 100 vol.% de Ni et celle du Ni sous forme massive. En effet, le $4\pi M_s$ à 100 vol.% de Ni est égal à 75% de l'aimantation à saturation du Ni sous forme massive ($4\pi M_s = 6.1$ kG), ce qui suggère qu'il existe des interactions fortes entre les agrégats de Ni. Le champ coercitif des NCs Ni/ZnO (figure 3.2 (b)) est supérieur à la valeur dans les NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ pour le même intervalle de fraction volumique de Ni exploré. La dépendance de la coercitivité des NCs Ni/ZnO n'est pas corrélée avec celle de la porosité en fonction de la fraction volumique de Ni. Notons que la porosité est constante dans la série Ni/ γ -Fe₂O₃, alors que pour les deux séries d'échantillons où l'on associe une phase magnétique (Ni et γ -Fe₂O₃) à une phase non-magnétique (ZnO), on observe une légère augmentation de la porosité en fonction de la fraction volumique de la phase magnétique considérée. La figure 3.2 (c) montre que le rapport M_r/M_s décroît sensiblement pour les NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ en fonction de la fraction volumique de Ni. Le rapport M_r/M_s est compris entre 0.063 et 0.056 pour ces mêmes NCs, ce qui est nettement inférieur à la valeur prédite par le modèle de Wolfarth [115], pour lequel $M_r/M_s = 0.5$, pour une distribution de particules monodomaines uniaxiales réparties de façon aléatoire dont le renversement de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique est cohérent. Par conséquent, la composante transverse de l'aimantation au champ d'anisotropie H_k est égale à l'aimantation à saturation (avec H_{dc} selon l'axe difficile de l'aimantation). Plusieurs raisons peuvent contribuer à la déviation par rapport à la valeur prédite par le modèle de Wolfarth : la dimension des particules et des agrégats, les interactions interparticulaires, la non-uniformité du renversement de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique, etc.

Afin de mieux cerner les caractéristiques de ces états magnétiques, nous avons comparé ces observations avec celles faites sur la série γ -Fe₂O₃/ZnO lors de travaux antérieurs [4]. La confrontation des dépendances de M_s , H_c et M_r/M_s , présentée à la figure 3.3, en fonction de γ -Fe₂O₃ dans ZnO d'une part, et dans Ni d'autre part, révèle que le champ coercitif reste constant. Il est également intéressant de noter que la dépendance de l'aimantation à saturation de γ -Fe₂O₃ dans ZnO est linéaire en fonction de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃, ce qui laisse à penser que le processus d'élaboration des NCs n'induit pas de changement significatif dans les propriétés magnétiques de γ -Fe₂O₃. L'ajustement linéaire considéré à la figure 3.3 (a) ne conduit qu'à 70% de la valeur de $4\pi M_s$ du γ -Fe₂O₃ sous forme massive qui est de 5.2 kG [116]. Récemment, Kalarickal et *al.* [117] ont observé un comportement identique sur les propriétés magnétiques statiques de composites du type ferrite (NiZn)/ferroélectrique (BaSrTiO₃). Bien qu'il existe des similitudes entre leurs composites et ceux étudiés ici, il est raisonnable de penser que les différences dans

l'interprétation de la réponse magnétique statique peuvent s'expliquer par la nature différente de l'interface séparant les particules dans le composite. En effet, les particules de ferrite dans [117] sont de dimension micrométrique, alors que la taille moyenne des nanopoudres n'excède pas 60 nm dans les NCs de cette étude, induisant ainsi une augmentation significative du rapport surface à volume, et par voie de conséquence une augmentation des interactions interfaciales.

3.3 RFM dans les NCs du type Ni/ZnO, Ni/ γ -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃/ZnO

La figure 3.4 représente la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes fréquences excitatrices d'un NC de la série Ni/ZnO. Deux observations remarquables sont à relever : premièrement, on peut observer que les lobes positif et négatif de la dérivée de la puissance absorbée sont symétriques pour les NCs ayant les plus faibles fractions volumiques de Ni. Toutefois, les profils RFM présentent des distorsions au-delà de 30 vol.% de Ni, notamment à haute fréquence. Dans ce cas, on peut considérer que les profils de la résonance ne sont plus définis simplement par un mode uniforme mais par une somme de résonances (figures 3.4 (g) et (h)). La polydispersité de taille des nanoparticules est vraisemblablement à l'origine de l'existence de modes non-uniformes [2, 4, 118]. Deuxièmement, pour une fréquence excitatrice de 10 GHz, la présence d'un second mode à bas champ est observé. L'origine de ce signal n'est pas totalement élucidée, mais la valeur du champ magnétique appliqué, pour lequel le signal apparaît, est inférieure au champ de saturation des NCs. Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de ce signal, comme l'ont montré les observations réalisées dans des films granulaires de nanoparticules ferromagnétiques de Fe enrobées dans une matrice de SiO₂ [119].

Dans cette étude, les caractéristiques de la résonance du mode uniforme (la largeur de raie ΔH_{pp} et le champ de résonance H_{res}) ont été analysées. La figure 3.5 illustre la dépendance du rapport gyromagnétique γ , du champ interne H_{int} , et du champ effectif H_{eff} en fonction de la fraction volumique de Ni dans ZnO d'une part, et dans γ -Fe₂O₃ d'autre part. Le rapport gyromagnétique est compris entre 1.76 et 1.28 $10^7 \text{s}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ pour la série de NCs Ni/ZnO. La dépendance de la fréquence en fonction du champ de résonance H_{res} permet de remonter à H_{int} . Le principal effet de l'augmentation de la fraction volumique de Ni est d'accroître significativement H_{int} pour la série de NCs Ni/ZnO, voir la figure 3.5 (b). Par exemple, à 40 vol.% de Ni dans ZnO, H_{int} est trois fois plus élevé que dans la série Ni/ γ -Fe₂O₃ pour la même fraction volumique de Ni. Les interactions intergranulaires magnétostatiques dominent les interactions d'échange dans ces NCs (Ni/ZnO). Ceci est cohérent avec l'augmentation du champ effectif $H_{eff} = H_{int} + 4\pi M_s$ lorsque la concentration de Ni varie entre 0 à 49 vol.% (figure 3.5 (c)).

Des informations supplémentaires concernant l'influence de la composition, de l'espèce ma-

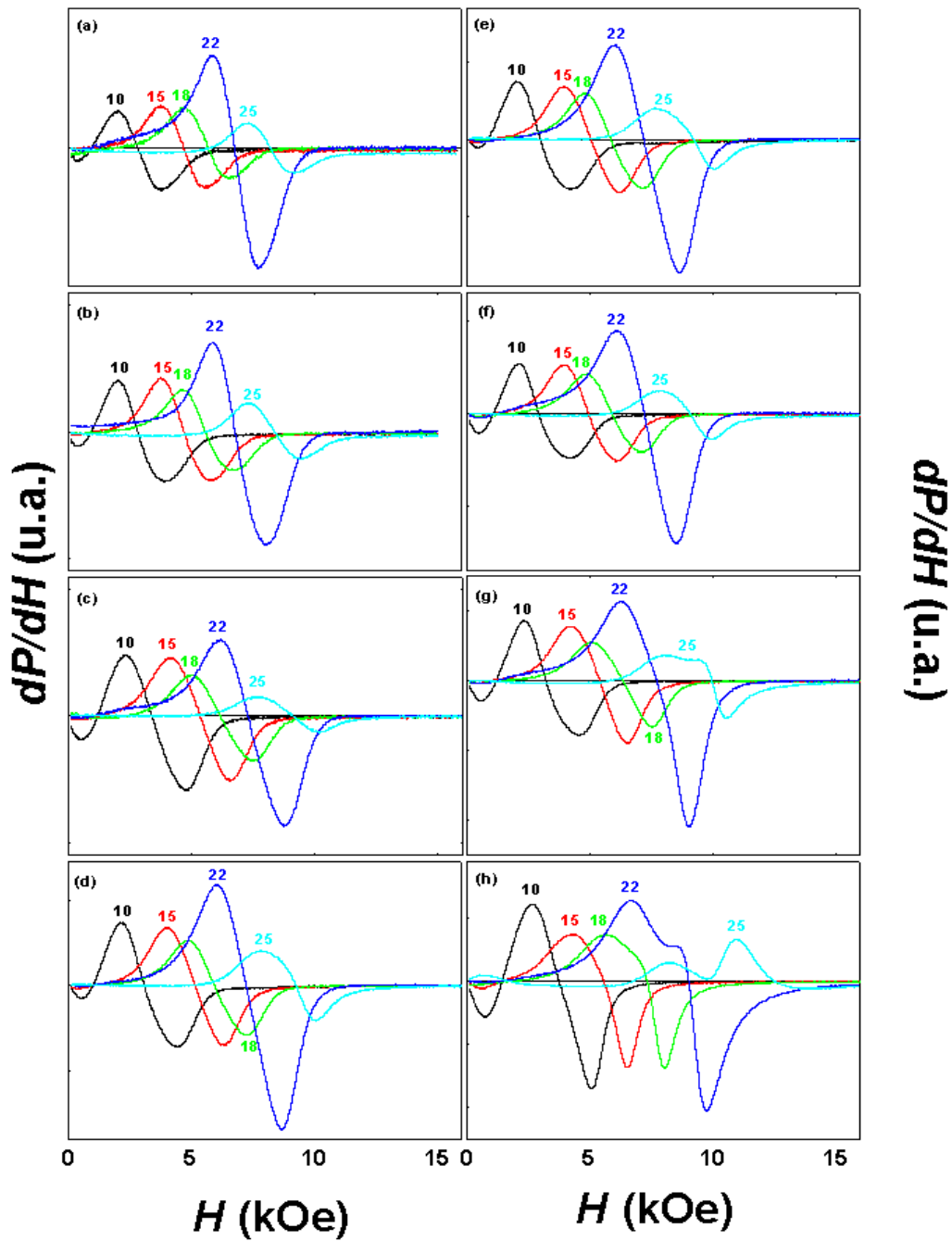


FIGURE 3.4 – Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. Les graphes de (a) à (h) correspondent à la réponse dynamique des NCs Ni/ZnO en fonction de la fraction volumique de Ni. (a) nNiZ8 avec 9 vol.% de Ni; (b) nNiZ7 avec 18 vol.% de Ni; (c) nNiZ6 avec 25 vol.% de Ni; (d) nNiZ5 avec 29 vol.% de Ni; (e) nNiZ4 avec 33 vol.% de Ni; (f) nNiZ3 avec 38 vol.% de Ni; (g) nNiZ2 avec 42 vol.% de Ni; (h) nNiZ1 avec 49 vol.% de Ni.

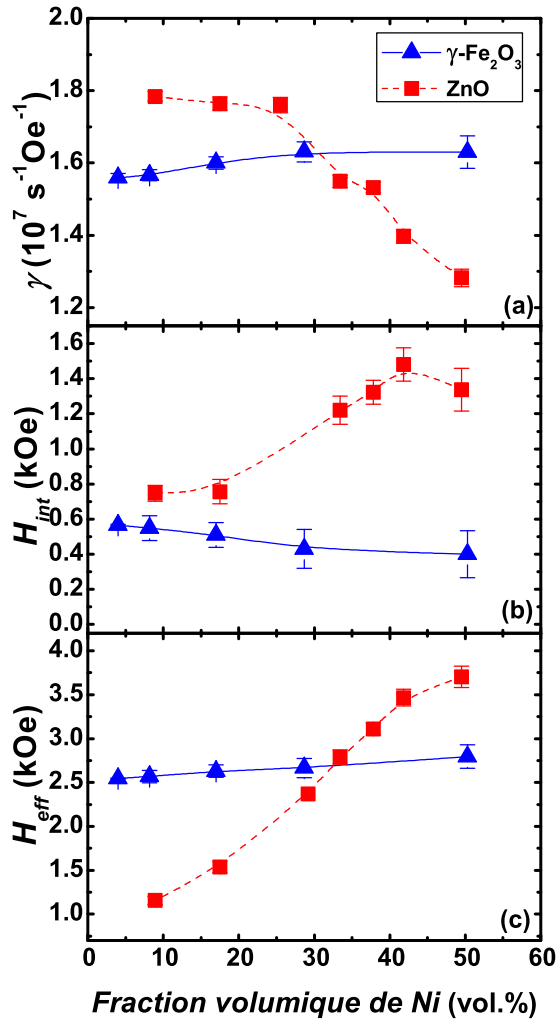


FIGURE 3.5 – Représentation du rapport gyro-magnétique γ (a), du champ intrinsèque H_{int} (b) et du champ effectif H_{eff} (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe₂O₃. Mesure à T ambiante.

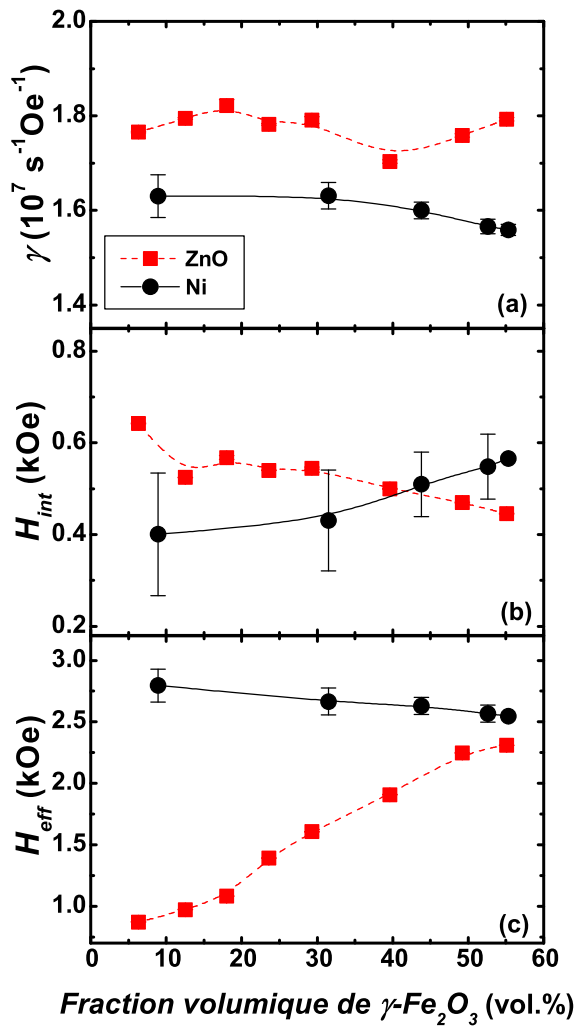


FIGURE 3.6 – Représentation du rapport gyro-magnétique γ (a), du champ intrinsèque H_{int} (b) et du champ effectif H_{eff} (c) en fonction de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à T ambiante.

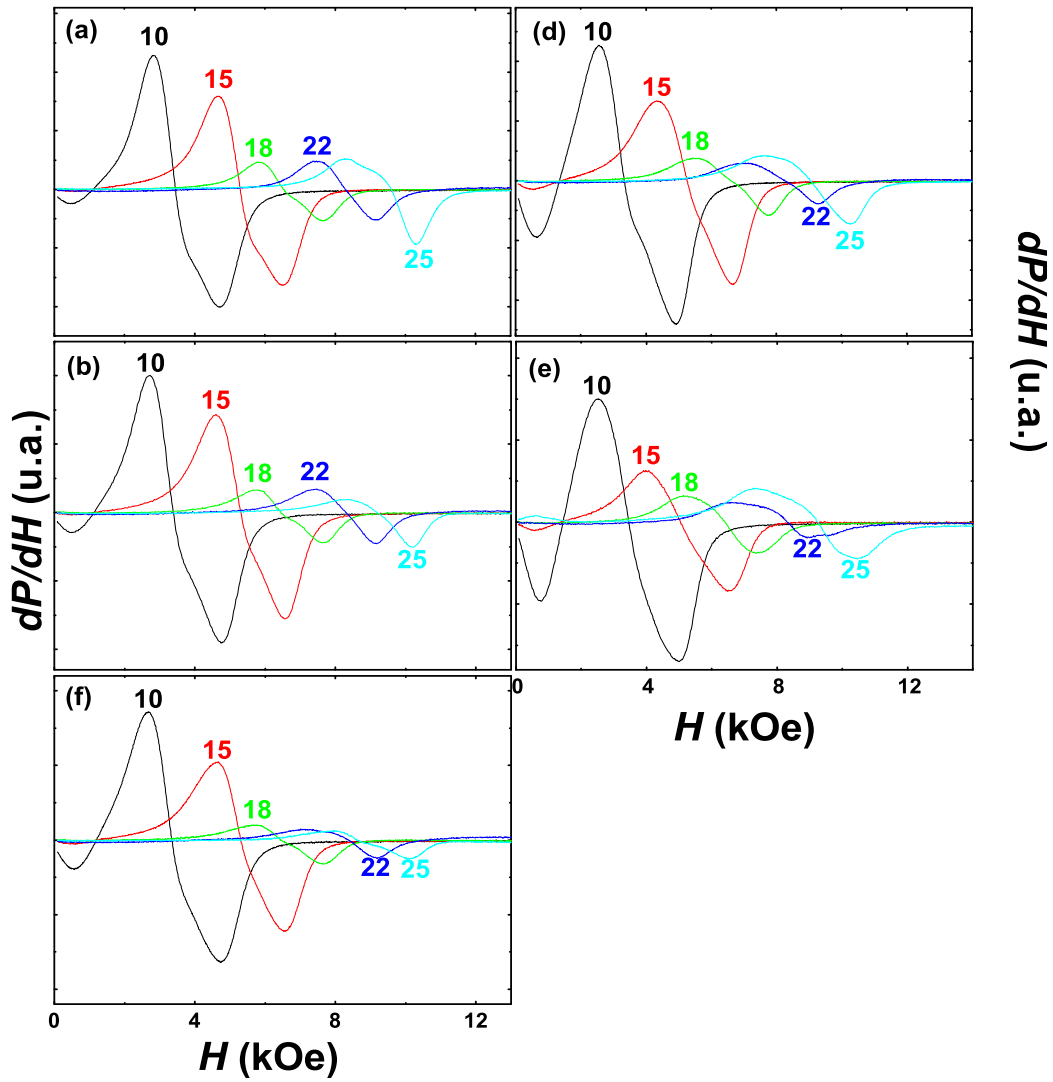


FIGURE 3.7 – Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. Les graphes de (a) à (e) correspondent à la réponse dynamique des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ en fonction de la proportion des phases magnétiques. (a) 5-nNiF avec 4 et 55 vol.% de Ni et de γ -Fe₂O₃; (b) 1-nNiF avec 8 et 53 vol.% de Ni et de γ -Fe₂O₃; (c) 2-nNiF avec 17 et 44 vol.% de Ni et de γ -Fe₂O₃; (d) 3-nNiF avec 29 et 32 vol.% de Ni et de γ -Fe₂O₃; (e) 4-nNiF avec 50 et 9 vol.% de Ni et de γ -Fe₂O₃.

gnétique considérée et des propriétés de résonance peuvent être obtenues par une comparaison des spectres de RFM des NCs Ni/ZnO (figure 3.4) et Ni/ γ -Fe₂O₃ (figure 3.7). Les profils de

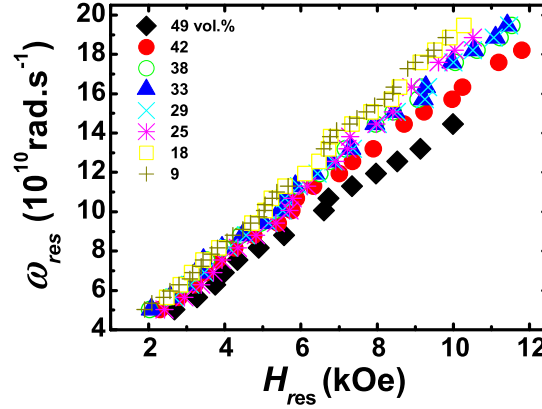


FIGURE 3.8 – Dépendance de la pulsation à la résonance ω_{res} , en fonction du champ de résonance H_{res} . Mesure à température ambiante. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni en vol.%.

résonance représentés à la figure 3.7 sont plus compliqués que ceux des NCs Ni/ZnO. Cette observation est générale pour les fractions volumiques de Ni et les fréquences excitatrices étudiées. La puissance absorbée présente des distorsions significatives indiquant la présence éventuelle

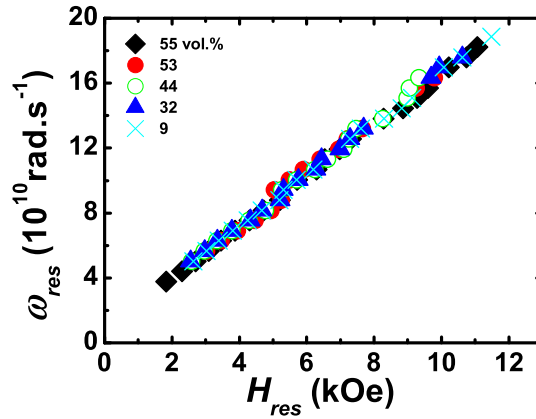


FIGURE 3.9 – Dépendance de la pulsation à la résonance ω_{res} , en fonction du champ de résonance H_{res} . Mesure à température ambiante. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de γ -Fe₂O₃ en vol.%.

d'une polydispersité de taille des nanoparticules [2,4,118]. La forte asymétrie des profils de la résonance FM suggère qu'il existe des interactions dipolaires plus complexes entre les agrégats que les NCs Ni/ZnO, particulièrement pour les échantillons contenant une fraction volumique élevée en Ni. La figure 3.6 résume les caractéristiques de la réponse dynamique (γ , H_{int} , et H_{eff}) en fonction de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃ dans Ni et ZnO. Les valeurs de γ associées à ces NCs

(Ni/ γ -Fe₂O₃) varient entre 1.56 et $1.63 \cdot 10^7 \text{Oe}^{-1}\text{s}^{-1}$ (figure 3.6 (a)) à comparer avec les valeurs comprises entre 1.70 et $1.82 \cdot 10^7 \text{Oe}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la série γ -Fe₂O₃/ZnO. Nous pouvons également comparer les spectres RFM des deux séries de NCs, Ni/ γ -Fe₂O₃ (figure 3.7) et γ -Fe₂O₃/ZnO (figure 1 de la référence [4], voir Annexe C).

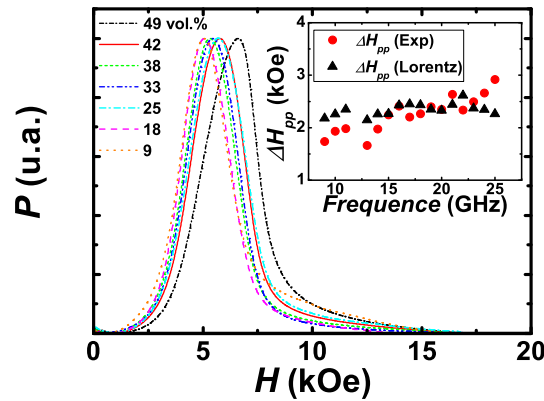


FIGURE 3.10 – Dépendance de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué pour une fréquence excitatrice de 16 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni en vol.% dans les NCs Ni/ZnO. Mesure à température ambiante. L'insert illustre la comparaison entre la largeur de raie pic à pic expérimentale et celle issue de la description Lorentzienne (ajustement de la puissance absorbée par une simple Lorentzienne).

Un exemple de puissance absorbée à 16 GHz en fonction du champ magnétique pour différentes fractions volumiques de Ni dans ZnO est présenté à la figure 3.10. L'analyse des spectres de RFM ne peut pas se baser entièrement sur l'hypothèse selon laquelle les raies de résonance sont décrites par un simple profil Lorentzien. Toutefois, nous remarquons qu'avec l'augmentation de la fraction volumique de l'espèce magnétique et de la fréquence excitatrice, la forme de ces résonances passe d'une forme Lorentzienne pure à une structure plus complexe, vraisemblablement composite. Dans quelle mesure ces simulations basées sur une représentation Lorentzienne unique peuvent-elles représenter fidèlement les données expérimentales ? A titre d'exemple nous représentons dans l'insert de la figure 3.10, une comparaison entre la largeur de raie pic à pic expérimentale et celle issue de la description Lorentzienne pour un échantillon de la série Ni/ZnO à 25 vol.% de Ni. Cette comparaison indique que la représentation par une raie Lorentzienne unique est valable pour des fréquences comprises entre 10 et 25 GHz. La différence entre $\Delta H_{Lorentz}$ et ΔH_{exp} reste inférieure à 3 %.

3.4 RPE dans les NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃

Une analyse des raies RPE en fonction de la température a été entreprise sur les séries de NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. Les températures sont comprises entre 150 et 300 K. Dans les figures 3.11 (a) et (b), la dérivée de la puissance absorbée est représentée en fonction du

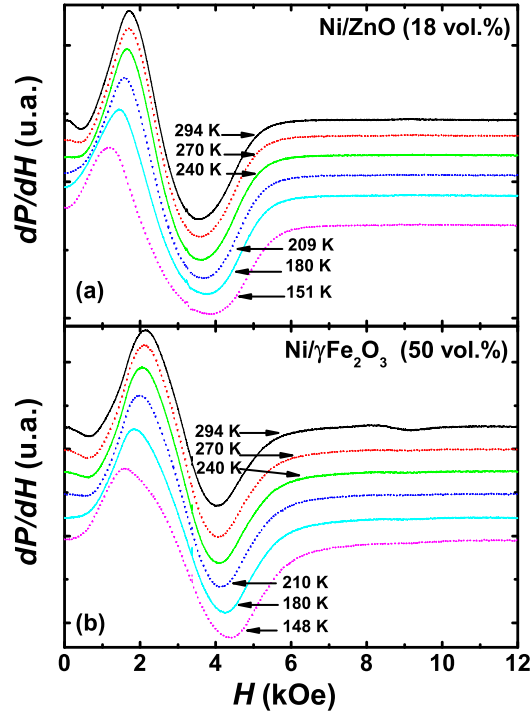


FIGURE 3.11 – Dépendance de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique extérieur pour des NCs Ni/ZnO (a) et Ni/ γ -Fe₂O₃ (b) à 18 et 50 vol.% de Ni. Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes températures.

champ magnétique extérieur à une fraction volumique de Ni donnée. Les spectres RPE présentent des distorsions significatives de la raie d'absorption, suggérant un élargissement inhomogène, typique des spectres de résonance superparamagnétique [120]. L'effet des distributions de taille et de forme des particules, ainsi que l'anisotropie magnétique peuvent être à l'origine de cet élargissement comme l'ont suggéré les auteurs des références [120, 121].

Afin d'analyser la dépendance des spectres RPE, le champ à la résonance H_{res} et la largeur de raie ΔH_{pp} ont été déterminés en fonction de la température selon la méthodologie décrite dans le Chapitre 2. Les figures 3.12 et 3.13 illustrent ces variations pour les NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃, respectivement. L'évolution de ΔH_{pp} permet de mettre en évidence cinq points saillants :

Tout d'abord, des similitudes dans le comportement de la réponse dynamique en fonction de la température entre les deux séries de NCs à fraction volumique de Ni donnée ont été observées. Par exemple, ΔH_{pp} diminue de façon monotone avec l'augmentation de la température. En

revanche, les dépendances de ΔH_{pp} pour les fractions volumiques de Ni les plus faibles dans γ -Fe₂O₃ présentent un comportement différent de celles correspondant aux fortes concentration en Ni : ainsi, $\Delta H_{pp} \simeq 1.1$ kOe pour l'intervalle de température étudié pour les fractions volumiques en Ni égales à 4, 8 et 17 vol.%. Au-delà de cette fraction volumique, les variations de ΔH_{pp} ne

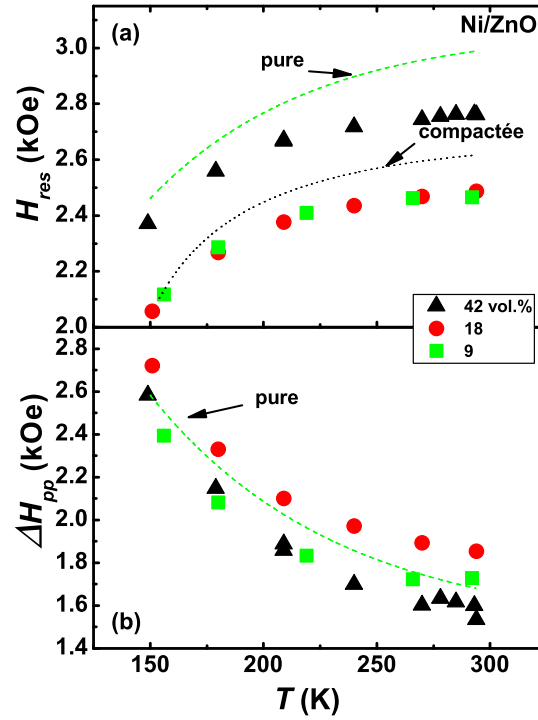


FIGURE 3.12 – Dépendance du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la température pour les NCs du type Ni/ZnO. Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni. Les courbes en pointillées verts et noirs illustrent la réponse dynamique de nanoparticules pures non-compactées et compactées, respectivement.

sont pas linéaires mais décroissent rapidement. La dépendance de ΔH_{pp} à 50 vol.% de Ni dans γ -Fe₂O₃ s'apparente à celle de la série des NCs Ni/ZnO comprise entre 2.8 et 1.6 kOe. Le NC à 29 vol.% de Ni dans γ -Fe₂O₃ présente une dépendance de ΔH_{pp} vs T intermédiaire par rapport à celles citées ci-dessus¹ avec ΔH_{pp} compris entre 1.9 et 1.4 kOe.

Deuxièmement, l'influence de la température sur l'asymétrie de la réponse dynamique est aussi notable. Plus la température diminue, plus l'asymétrie entre les lobes positif et négatif de la dérivée de la puissance absorbée augmente. A basse température, le comportement des spins s'apparente à celui de "spin statique". Pour des températures plus élevées, le temps de relaxation spin/réseau T_1 des électrons de conduction dans les métaux correspond au temps caractéristique du retour à l'équilibre thermique d'un système de spin conduit hors d'équilibre par le champ

1. Dépendance monotone de ΔH_{pp} avec l'augmentation de T pour $4 < f_{Ni} < 17$ vol.% et variations non linéaires présentant une décroissance rapide avec l'augmentation de T pour 50 vol.% de Ni.

micro-onde à la résonance. Il est établi que, pour les métaux purs, T_1 est limité par la dispersion

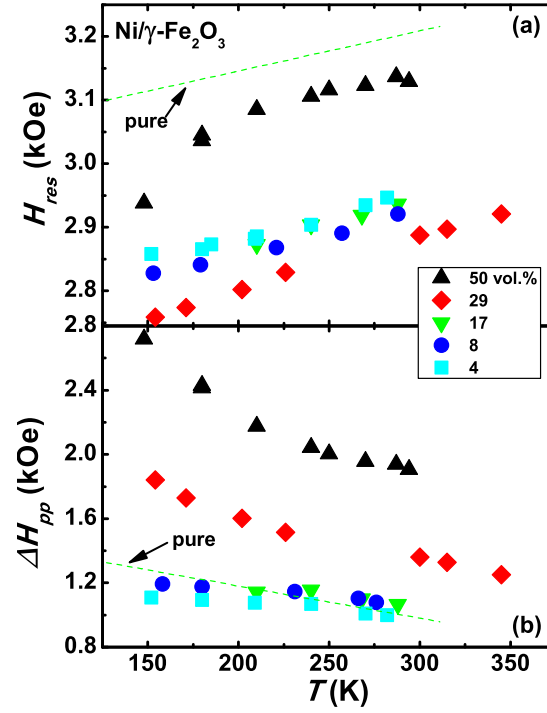


FIGURE 3.13 – Dépendance du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la température pour les NCs du type Ni/ γ -Fe₂O₃. Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni. Les courbes en pointillés verts et noirs illustrent la réponse dynamique de nanopoudres pures non-compactées et compactées respectivement.

des électrons de conduction du aux impuretés non magnétiques et aux phonons [122].

Troisièmement, les variations de ΔH_{pp} et de g en fonction de T reflètent le rétrécissement par le mouvement de la raie de RPE. Les variations de ΔH_{pp} en fonction de la température pour les poudres pures (non-compactées, figures 3.12 (b) et 3.13 (b)) de Ni et de γ -Fe₂O₃ sont en accord avec les dépendances de la largeur de raie dans les NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. Toutefois les valeurs de ΔH_{pp} vs T des NCs contenant une forte fraction volumique de Ni dans γ -Fe₂O₃ ne s'ajustent pas avec les valeurs de ΔH_{pp} vs T de la poudre pure de γ -Fe₂O₃. En effet, pour une fraction volumique de 50 vol.% de Ni dans γ -Fe₂O₃, on retrouve des valeurs de ΔH_{pp} vs T très proches de celles des NCs Ni/ZnO, voir figure 3.12 (b). L'élargissement de la raie de la puissance absorbée n'est pas une caractéristique intrinsèque du Ni mais résulte des conséquences des interactions de surface reflétant le fait que les interactions entre agrégats induisent un comportement collectif dans les nanophases magnétiques. Il est vraisemblable que les interfaces jouent un rôle déterminant sur le comportement magnétiques des nanostructures : l'anisotropie de surface et l'aimantation modifient significativement les propriétés magnétiques statiques et magnétiques [123]. De plus, ΔH_{pp} augmente significativement pour des fortes valeurs

de fraction volumique de Ni dans γ -Fe₂O₃. Par exemple, au-delà de 17 vol.% de Ni dans γ -Fe₂O₃, la largeur de raie augmente brutalement de 550 ± 50 Oe.

Les figures 3.12 (a) et 3.13 (a) permettent de mettre en évidence le fait que les dépendances de H_{res} vs T des poudres pures non-compactées diffèrent des valeurs correspondantes dans les NCs. La question se pose de savoir pourquoi une diminution du champ de résonance et de la largeur de raie des poudres pures de Ni et γ -Fe₂O₃ compactées (mesurées dans les mêmes conditions que les séries de NCs) est observée par rapport aux poudres pures non-compactées. Nous pensons que ces variations sont associées à l'étape de compactage par pressage uniaxial lors

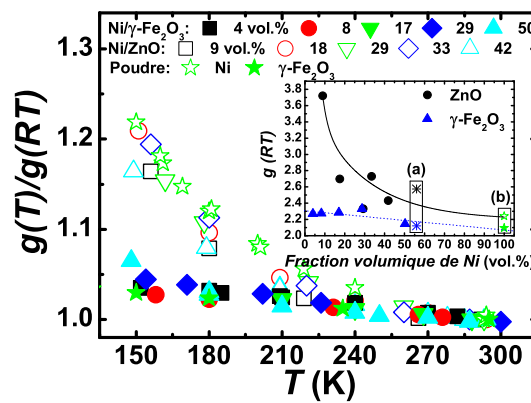


FIGURE 3.14 – Dépendance du facteur de Landé g normalisé par rapport à $g(RT)$ (RT : température ambiante) en fonction de la température pour les séries de NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. Les chiffres indiqués correspondent à la fraction volumique de Ni. Notons que les valeurs correspondant aux nanopoudres de Ni et γ -Fe₂O₃ non-compactées sont également représentées. L'insert illustre les variations de $g(RT)$ en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe₂O₃. (a) et (b) correspondent ici aux valeurs de $g(RT)$ des nanopoudres pures compactées et non-compactées, respectivement.

du processus d'élaboration des NCs influençant par conséquent la distribution et l'agglomération des nanoparticules magnétiques. En anticipant les résultats sur les NCs à base de Ni et de BaTiO₃ présentés au chapitre suivant, une corrélation explicite entre la porosité et la densité effective des NCs est clairement observée. Avec l'augmentation de la pression de compactage nous avons montré que la porosité diminue tandis que la densité relative augmente de plus de 10% entre 33 et 230 MPa. L'étude des propriétés magnétiques statiques et dynamiques dépend significativement de la distribution des agrégats magnétiques dans le mélange et des contraintes résiduelles aux interfaces. Plus la porosité diminue, plus ΔH_{pp} diminue sans pour autant accéder aux caractéristiques de la réponse dynamique (ΔH_{pp} et H_{res}) intrinsèque de la phase magnétique considérée.

Quatrièmement, les valeurs de ΔH_{pp} des NCs Ni/ZnO sont supérieures aux ΔH_{pp} des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ pour certaines fractions volumiques de Ni considérées. Cependant, pour 50 vol.%

de Ni dans γ -Fe₂O₃, les largeurs de raies sont comparables. De plus, les figures 3.12 (a) et 3.13 (a) indiquent que les variations du champ de résonance en fonction de la température des NCs Ni/ZnO sont plus fortes que celles des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃. Toutefois, les champs de résonance de la série Ni/ γ -Fe₂O₃ sont plus élevés que les NCs Ni/ZnO sur l'intervalle de température explorée.

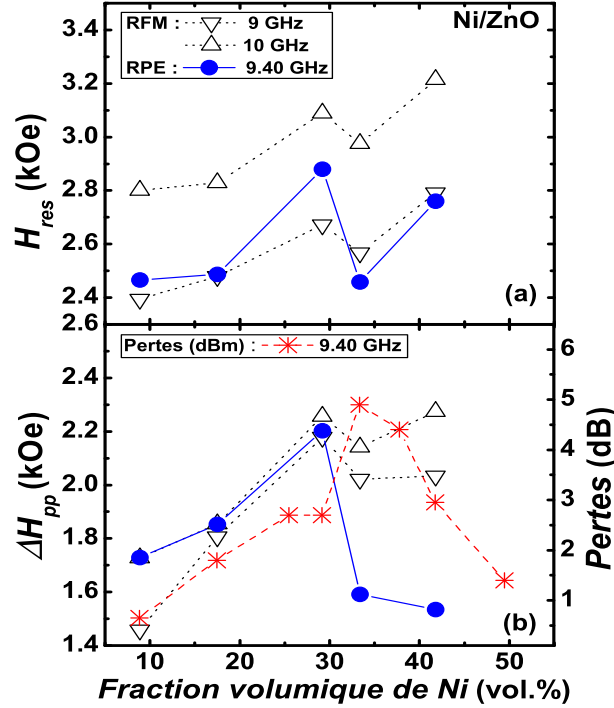


FIGURE 3.15 – Mesure RPE à 9.40 GHz. Représentation du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO. Mesure à température ambiante. Comparaison avec les caractéristiques dynamiques obtenues par RFM à 9 et 10 GHz. Les pertes micro-ondes sont associées à ΔH_{pp} .

Enfin, la résonance H_{res} se décale vers les hauts champs avec l'accroissement de la température. La dépendance $H_{res} = f(T)$ représentée à la figure 3.12 (a) des NCs Ni/ZnO ressemble à celle observée pour les nanoparticules de Ni pures compactées et non-compactées. Cette observation n'est pas vérifiée pas pour la série de NCs Ni/ γ -Fe₂O₃.

La figure 3.14 illustre la dépendance du facteur de Landé g normalisé par rapport à $g(RT)$, valeur de g à température ambiante, en fonction de la température pour les séries de NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃. L'insert de cette figure 3.14 met en évidence une différence significative dans le comportement de $g(RT)$: dans la série de NCs Ni/ZnO, $g(RT)$ diminue fortement avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase magnétique, puis se stabilise autour de la valeur $g(RT) \simeq 2.2$ correspondant à la valeur des nanopoudres de Ni pures non-compactées. En revanche, $g(RT)$ reste pratiquement constant pour la série de NCs Ni/ γ -Fe₂O₃.

La figure 3.15 illustre les variations du champ à la résonance H_{res} (a) et de la largeur de

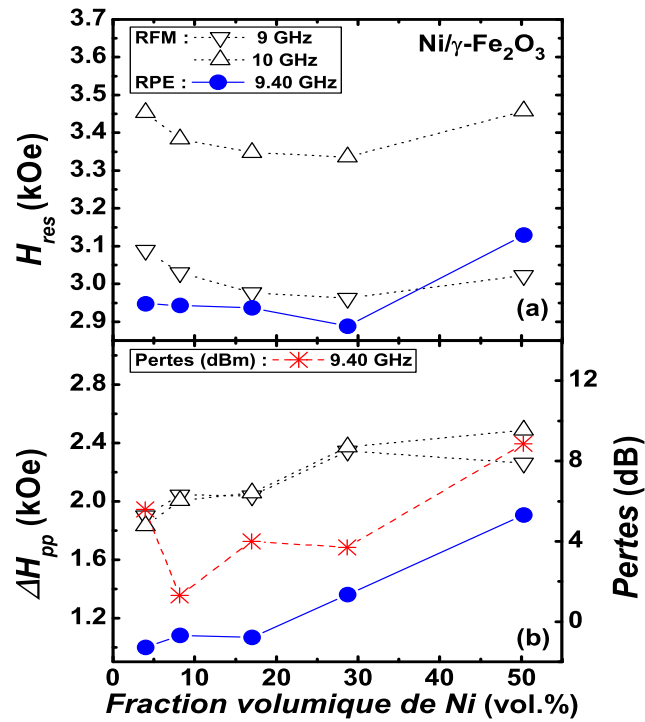


FIGURE 3.16 – Mesure RPE à 9.40 GHz. Représentation du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de γ -Fe₂O₃. Mesure à température ambiante. Comparaison avec les caractéristiques dynamiques obtenues par RFM à 9 et 10 GHz. Les pertes micro-ondes sont associées à ΔH_{pp} .

raie ΔH_{pp} (b) à température ambiante en fonction de la fraction volumique en Ni pour les NCs Ni/ZnO (voir pour comparaison la figure 3.16 pour les NCs Ni/ γ -Fe₂O₃). Pour les NCs Ni/ZnO, ΔH_{pp} augmente significativement avec l'accroissement de la fraction volumique de Ni pour ensuite diminuer fortement à partir de 30 vol.% de Ni. En revanche, dans Ni/ γ -Fe₂O₃, ΔH_{pp} a un comportement monotone croissant avec l'augmentation de la fraction volumique de Ni. Ces observations mettent en évidence deux faits saillants. Tout d'abord, la largeur de la raie d'absorption des NCs Ni/ γ -Fe₂O₃ augmente significativement avec l'accroissement de la fraction volumique de Ni. L'élargissement de cette raie provient des interactions magnétostatiques intergranulaires entre les clusters ferromagnétiques de taille nanométrique et la matrice ferrimagnétique environnante. Enfin, il est également intéressant de corréler le maximum observé de ΔH_{pp} avec les variations de la conductivité statique, σ_{dc} , pour les NCs Ni/ZnO [124] (figure 3.19).

Si l'on base l'analyse de la largeur de raie de la dérivée de la puissance absorbée sur la somme de deux contributions suivant l'équation 2.18 du Chapitre 2 à la page 63, on définit alors :

- (i) l'une homogène, ΔH_{homo} , qui traduit le couplage dipolaire, les interactions spin-réseau, les interactions avec le champ hyperfréquence excitateur, et les fluctuations du champ local, et
- (ii) l'autre inhomogène, ΔH_{inhomo} , qui reflète les interactions anisotropes dues à l'orientation

aléatoire des spins, de la structure hyperfine, et à la distribution de la contrainte résiduelle [122, 125, 126]. Les spins ne "ressentent" pas le même champ dans les différentes parties de l'échantillon en raison de la distribution du champ local. Dans l'analyse des spectres RFM de ces NCs, présentée ci-dessus et dans [124], nous avons constaté que les inhomogénéités des NCs affectent significativement les caractéristiques de la raie RFM. Les observations de ΔH_{pp} en fonction de la température et de la fraction volumique de Ni montrent (i) un élargissement homogène de la raie RPE impliquant les interactions dipolaires et la relaxation spin-réseau, qui est fortement dépendante de la température et (ii) une asymétrie de la ligne d'absorption (surtout à basses températures) indiquant que la raie de RPE est élargie de façon inhomogène.

3.5 Corrélation entre les analyses RFM, RPE et la caractérisation dynamique des ondes de spin

Il est intéressant de comparer les spectres obtenus en RPE (à 9.40 GHz obtenu à l'aide d'une cavité résonante) avec ceux obtenus en RFM (à 9 et 10 GHz obtenus par l'utilisation d'une cellule micro-ruban en réflexion). Les mesures RFM ont permis d'analyser l'influence de l'anisotropie magnétique des nanoparticules de Ni et de γ -Fe₂O₃ [124]. Les largeurs de raie RPE et RFM sont corrélées avec les pertes micro-ondes à 9.40 GHz. De nombreux modèles [127] (par exemple : la théorie de la diffusion à deux magnons) ont été appliqués au problème de l'hétérogénéité magnétique dans des hétérostructures constituées de gros grains. Des mesures RFM [124], il ressort que la caractéristique intrinsèque de l'amortissement dépend du matériau considéré. La contribution inhomogène de l'amortissement due à la surface et/ou aux effets d'interface augmente avec la diminution de taille des particules, tandis que l'amortissement dû aux interactions augmente avec l'accroissement de la fraction volumique des particules magnétiques considérées (diminution de la distance moyenne entre particules et agrégats magnétiques).

Les figures 3.15 et 3.16 résument les conclusions principales de ce travail. Les graphiques (a) et (b) illustrent la dépendance respective de H_{res} et de ΔH_{pp} en fonction de la fraction volumique de Ni dans ZnO (figure 3.15) et dans γ -Fe₂O₃ (figure 3.16). Nous mettons en évidence une corrélation des propriétés dynamiques, à température ambiante, mesurées par RPE à 9.40 GHz, par RFM à 9 et 10 GHz, et celles obtenues par une mesure des pertes micro-ondes des ondes de spin à 9.40 GHz. Plusieurs caractéristiques intéressantes méritent d'être soulignées : premièrement, toutes les dépendances sont définies par des tendances non monotones. Deuxièmement, nous observons une ressemblance au moins qualitative entre ces trois types de mesures. Troisièmement, comme les figures 3.15 et 3.16 le montrent, la substitution d'une matrice non-magnétique (ZnO) par une matrice magnétique (γ -Fe₂O₃) induit non seulement un décalage du champ de résonance mais aussi une variation de la largeur de raie, résultant d'un changement local des interactions entre les

nanoparticules magnétiques. Nous avançons l'hypothèse que les spectres RFM sont associés aux agrégats de nanoparticules magnétiques dont les propriétés d'absorption résonnante dépendent d'un champ magnétique effectif composé du champ magnétique extérieur que l'on applique, du champ dipolaire moyen (magnétostatique) et de la distribution aléatoire du champ d'anisotropie magnétique. La nature de la matrice environnante et la fraction volumique de la phase magnétique considérée permettent ainsi d'offrir des degrés de liberté de contrôle des propriétés magnétiques micro-ondes de ces NCs.

3.6 Discussion

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés précédemment permet une discussion sur (a) l'interprétation de la largeur de raie en termes de coefficient d'amortissement effectif de Gilbert α_{eff} , et (b) le rôle spécifique de l'anisotropie magnétique.

(a) Un des challenges importants concernant la description de la réponse dynamique d'hétérostructures magnétiques réside dans la compréhension des mécanismes d'amortissement. De nombreuses approches théoriques ont été proposées. Smith [128] a montré comment l'utilisation du théorème de fluctuation/dissipation conduit à une évaluation du paramètre phénoménologique α . Un tenseur d'amortissement reflétant l'anisotropie du système magnétique a même été récemment proposé par Safonov et *al.* [129]. Les approches à l'aide de l'équation de mouvement de Landau-Lifshitz, $\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_s} \times \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{M}$, ont des difficultés à intégrer tous les mécanismes d'amortissement y compris pour des matériaux ferromagnétiques monodomaines. La compréhension des mécanismes d'amortissement dans les NCs magnétiques est rendue d'au-

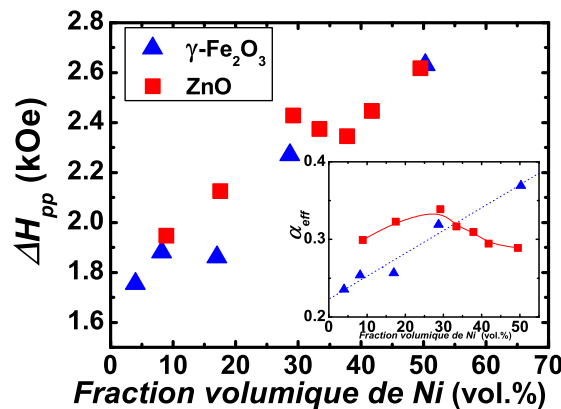


FIGURE 3.17 – Illustration de la largeur de raie (amortissement effectif : insert) pour une fréquence excitatrice de 16 GHz en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Mesure à température ambiante.

tant plus complexe que, à l'amortissement intrinsèque, il faut également prendre en compte

les contributions d'amortissement dues aux effets de surface et d'interface et aux interactions interparticulaires.

Aux figures 3.17 et 3.18, nous avons comparé l'évolution de ΔH_{pp} à 16 GHz en fonction de la fraction volumique de Ni (resp. γ -Fe₂O₃) pour différents types de NCs. Dans les NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃, ΔH_{pp} augmente linéairement en fonction de l'accroissement de la fraction volumique de Ni, passant de 1.8 à 2.6 kOe. Dans Ni/ γ -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃/ZnO, les valeurs de ΔH_{pp} sont à peu près les mêmes, mais l'évolution de ΔH_{pp} sur la gamme de concentration en γ -Fe₂O₃ est radicalement opposée. En effet, dans une matrice de Ni ΔH_{pp} diminue avec l'augmentation

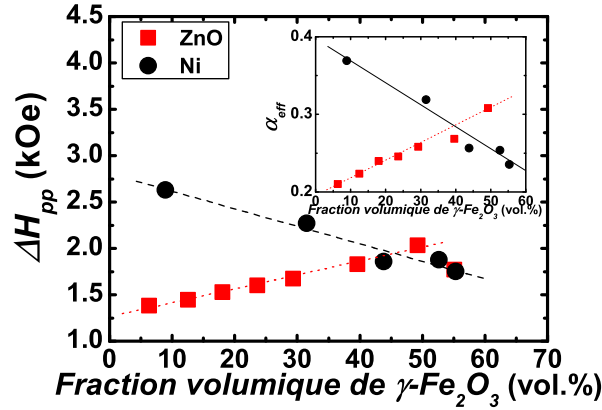


FIGURE 3.18 – Illustration de la largeur de raie (amortissement effectif : insert) pour une fréquence excitatrice de 16 GHz en fonction de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à température ambiante.

de la fraction volumique de γ -Fe₂O₃ tandis qu'elle augmente dans une matrice de ZnO. La conductivité d'un composite métal/isolant peut être considérablement diminuée par rapport aux alliages métalliques, conduisant à une diminution des pertes par courants de Foucault. Il a été souligné par Ramprasad et *al.* [14] que les pertes par courants de Foucault de composites comprenant des particules ferromagnétiques (monodisperses) enrobées dans une matrice non-magnétique sont négligeables en dessous de 10 GHz si le rayon moyen des particules est inférieur à 100 nm. En revanche, pour des rayons de particules supérieurs à 100 nm, la pénétration du champ micro-onde dans le composite est affectée. Les valeurs très faibles de la conductivité (voir figure 3.19) permettent d'effectuer une étude par RFM des NCs sur une large gamme de fréquence, allant jusqu'à 28 GHz.

Les dépendances de ΔH_{pp} et α en fonction de la fraction volumique de Ni sont le résultat des inhomogénéités liées au processus de relaxation qui augmentent la largeur de raie de résonance par rapport aux valeurs intrinsèques. Globalement, on peut dire que les valeurs du coefficient d'amortissement effectif, α_{eff} , comprises entre 0.31 et 0.37 (voir les inserts des figures 3.17 et 3.18), sont compatibles avec le fait que ce coefficient pour des nanoparticules peut excéder de

plusieurs ordres de grandeurs celui de la valeur intrinsèque de la phase magnétique considérée [14].

La caractérisation de la propagation des ondes de spin a permis de montrer que, selon le type de NC, la vitesse de groupe des ondes de spin peut être très différente. Ces différences dépendent de la nature des espèces chimiques du composite et de la fraction volumique de l'espèce magnétique considérée. Nous avons suggéré que le maximum de perte observé dans les NCs du type Ni/ZnO a un caractère magnétique et est dû à des excitations de spin de nanoparticules magnétiques.

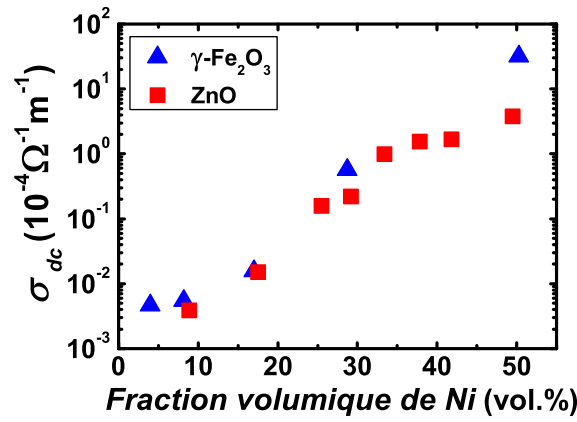


FIGURE 3.19 – Représentation de la conduction dc en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Mesure à température ambiante.

Concernant le point (b), nous avons fait plusieurs observations relatives aux contributions de l'anisotropie de surface dues aux nanoparticules de Ni et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'anisotropie de surface est significative pour des particules ayant une dimension inférieure à 100 nm. En dessous de cette taille critique, les particules magnétiques sont mono-domaines. En réalité, l'utilisation de ce type de nanoparticules pour l'élaboration de NCs par compaction induit la formation d'agrégats. Les propriétés magnétiques des nanophases sont déterminées par le comportement des particules mais également par la distribution spatiale des agrégats qui pilotent les interactions magnétostatiques. L'état d'oxydation des nanoparticules de Ni dans les NCs n'a pas été caractérisée. L'utilisation de nanoparticules de Ni conduit vraisemblablement à une oxydation de surface des particules, et par conséquent la création d'une couche fine de NiO. Il existe en particulier un consensus sur le fait que l'état d'oxydation du Ni a un impact sur ses propriétés magnétiques. Par exemple, de récents travaux par diffraction de neutrons ont mis en évidence le fait que l'association de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec des nanoparticules de NiO induit une relaxation superparamagnétique plus rapide et une réduction de la coercitivité, par comparaison à des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pures [130].

3.7 Conclusion

Une étude détaillée des réponses magnétiques statiques (VSM) et dynamiques (RFM, RPE, ondes de spin) de NCs du type Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe₂O₃ a été présentée en fonction de la fraction volumique de Ni (γ -Fe₂O₃). Les faits saillants de cette étude sont les suivants : (i) Les spectres RFM sont associés aux agrégats de nanoparticules magnétiques dont les propriétés d'absorption résonnante dépendent d'un champ magnétique effectif composé du champ magnétique externe appliqué, du champ dipolaire moyen (magnétostatique) et de la dispersion aléatoire du champ d'anisotropie magnétique ; (ii) Les inhomogénéités (en raison de l'amortissement dû aux effets interfaciaux et aux interactions interparticulaires) affectent la largeur de raie effective de RFM. Les fortes largeurs de raie pic à pic observées dans les NCs à base de Ni, ZnO, et γ -Fe₂O₃ ne peuvent pas être définies comme représentant les pertes intrinsèques des phases magnétiques considérées du fait de la contribution significative de l'élargissement inhomogène de la raie d'absorption ; (iii) l'analyse des spectres de RFM montre que les raies de résonance ne peuvent pas être décrites par un simple profil Lorentzien. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la fraction volumique de l'espèce magnétique et de la fréquence excitatrice, la forme de ces résonances passe d'une forme Lorentzienne pure à une structure plus complexe, vraisemblablement composite. L'origine de ces distorsions n'est pas entièrement comprise ; (iv) la comparaison entre les propriétés magnétiques dynamiques des NCs du type métal/diélectrique (Ni/ZnO) et métal/oxyde de métal (Ni/ γ -Fe₂O₃) met en évidence l'originalité des mesures par RFM sur une large gamme fréquentielle ; (v) l'analyse des raies RPE en fonction de la température (de 150 à 300 K) a été présentée sur des NCs en fonction de la fraction volumique de Ni dans des matrices de propriétés différentes (diamagnétique pour ZnO et ferrimagnétique pour γ -Fe₂O₃). Ces matrices ont été choisies en vue de mettre en évidence l'influence de la nature des interactions entre les nanoparticules dans ces hétérostructures. La réponse RPE (H_{res} et ΔH_{pp}) des NCs suggère qu'elle ne correspond pas aux caractéristiques intrinsèques de la phase ferromagnétique contenue, mais apparaît comme étant une conséquence des interactions entre les agrégats et des perturbations aux interfaces. La corrélation explicite entre les caractéristiques RPE et RFM et les pertes micro-ondes mesurées dans ces hétérostructures se révèle être un résultat original. Même si un grand nombre de modèles théoriques ont été proposés pour appréhender le phénomène de résonance dans les nanostructures magnétiques [131], aucun ne permet d'analyser finement le rôle de la phase non-magnétique sur les nano-clusters ferromagnétiques.

Ces travaux ont permis de mettre au point une méthodologie pour l'étude des propriétés électromagnétiques et magnétiques de NCs granulaires. La caractérisation de système à base de nanoparticules présentant des propriétés physiques et morphologiques intrinsèques différentes a permis de mettre en évidence que les interactions interparticulaires dans ces matériaux jouent un rôle essentiel pour l'analyse des comportements magnétiques effectifs. Cette méthodologie va

être mise à profit dans le Chapitre 4 pour l'analyse des propriétés de transport d'onde électromagnétique et des propriétés magnétiques de l'aimantation de NCs ME.

Chapitre 4

NCs Ni/BaTiO₃ : Mise en évidence d'un effet ME extrinsèque dans le domaine micro-onde

Dans ce chapitre, une étude des propriétés magnétiques et micro-ondes de NCs granulaires du type magnétostrictif (Ni)/piézoélectrique (BaTiO₃) fabriqués par pressage uniaxial à température ambiante est présentée. Les propriétés dynamiques de l'aimantation, les paramètres électromagnétiques des matériaux et les informations microstructurales sont corrélés au coefficient ME. Cette corrélation est bâtie sur la complémentarité de plusieurs méthodes de caractérisation expérimentale telles que la RFM sur une large gamme de fréquence (6-28 GHz), l'analyse morphologique par DRX et par microscopies AFM, MFM et SEM, la mesure de la conductivité électrique, et la spectroscopie micro-onde large-bande (100 MHz-6 GHz).

Il est ainsi possible de montrer que la permittivité effective de ces milieux peut être contrôlée par l'application d'un champ magnétique extérieur. La dépendance de la permittivité effective en fonction du champ magnétique ne peut pas s'expliquer par les effets de magnétorésistance ou de magnétocapacitance, mais elle est compatible avec l'hypothèse d'un couplage ME piloté par les contraintes interfaciales entre les phases magnétostrictive et piézoélectrique. Des mesures par RFM à température ambiante ont été effectuées en variant la fraction volumique de Ni et la fréquence d'excitation afin d'estimer les contributions inhomogène et homogène de la largeur de raie de RFM. L'élargissement de la raie et son asymétrie ne correspondent pas à la réponse dynamique intrinsèque des nanophases de Ni, mais reflètent les contributions de l'environnement non-magnétique dans lequel les agrégats de Ni sont intégrés. L'un des faits saillants de cette étude est la corrélation significative entre le champ interne H_{int} , évalué par des mesures RFM, et le coefficient de couplage ME, défini par spectroscopie micro-onde.

Sommaire

4.1	Introduction	97
4.2	Définition du protocole de fabrication : influence de la pression de compactage	97
4.3	Dépendance du couplage ME en fonction de la fraction volumique de Ni de 0 à 63.1 vol.% : résultats et discussion	101
4.3.1	Propriétés magnétiques statiques	101
4.3.2	Propriétés magnétiques dynamiques	103
4.3.3	Caractérisation électromagnétique micro-onde	107
4.3.4	Conductivité statique	112
4.3.5	Microscopies AFM/MFM	113
4.3.6	Discussion	114
4.4	Conclusion	122

4.1 Introduction

Le Chapitre 1 a rappelé que le concept de la magnétoélectricité a été étudié pendant plusieurs dizaines d'années sur de nombreux matériaux [6, 34, 42, 44, 48, 132–134] ; mais les découvertes récentes sur des composites à base de phases ferroïques dans lesquels le couplage ME est élevé ont provoqué une renaissance de ces activités de recherche. La réalisation expérimentale de NCs ME extrinsèques permettant le contrôle des propriétés diélectriques et magnétiques par une excitation unique reste un thème de recherche très actuel. Les modèles théoriques du couplage entre les paramètres d'ordre électrique et magnétique restent assez limités surtout si l'on prend en compte la nature multi-échelle du problème. L'optimisation de la procédure de fabrication et le choix des phases piézoélectrique et magnétostrictive restent ouverts pour la réalisation de dispositifs électroniques réalisant une fonction micro-onde.

A ce jour, on peut constater expérimentalement la mesure des coefficients de couplage $\alpha_E = \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_T$ et $\alpha_H = \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T$, où P (M , resp.) et H (E , resp.) représentent respectivement la polarisation électrique (aimantation, resp.) et le champ magnétique (électrique, resp.) exciteur. Une approche alternative consiste à utiliser la spectroscopie micro-onde pour définir un indicateur qualitatif du couplage ME. Dans cette étude, nous allons montrer que la variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité effective d'une série de NCs granulaires du type BaTiO₃ (piézoélectrique)/Ni (magnétostrictif) en fonction du champ magnétique appliqué, permet de mettre en évidence un effet ME original dans ce type de matériau [135]. La dépendance du coefficient du couplage $\alpha_\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial H}\right)_T = \alpha'_\epsilon - j\alpha''_\epsilon$ est compatible avec un effet ME qui peut s'interpréter par un couplage élastique entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive.

Ce chapitre est organisé comme suit : premièrement, une étude du rôle de la pression de compactage sur la dépendance de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique est présentée. Deuxièmement, une analyse des mécanismes physiques à l'origine de l'effet ME dans les NCs du type Ni/BaTiO₃ en fonction de la fraction volumique de Ni est détaillée. Enfin, ce chapitre se termine par une discussion élargie des observations expérimentales par la mise en évidence de corrélations originales.

4.2 Définition du protocole de fabrication : influence de la pression de compactage

Le processus d'élaboration des NCs du type Ni/BaTiO₃ présenté au Chapitre 2 a permis de mettre en évidence l'importance de plusieurs paramètres du protocole, notamment la pression de compactage. Une première série de NCs a été réalisée pour définir la pression de compactage optimale pour laquelle le coefficient de couplage α_ϵ est le plus important.

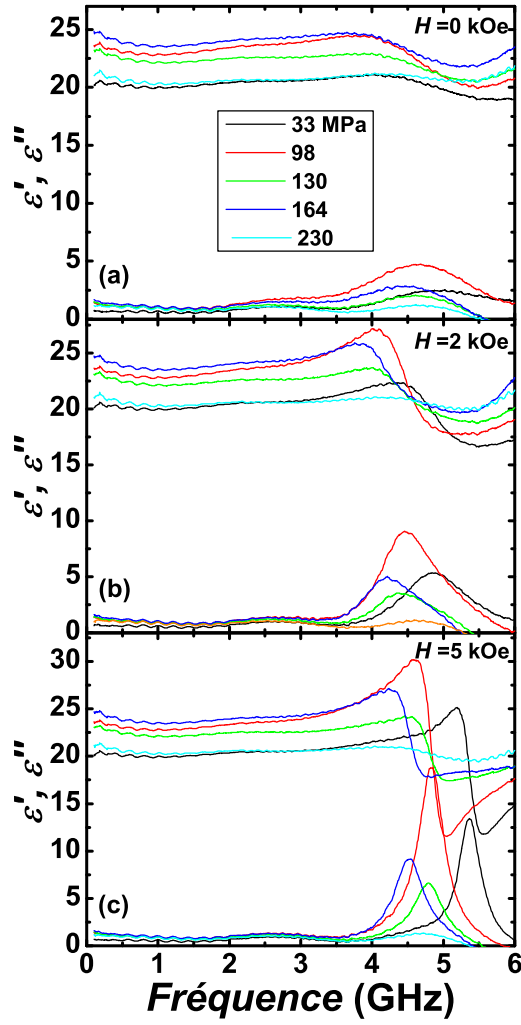


FIGURE 4.1 – Dépendance de la partie réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité effective des NC du type Ni/BaTiO₃ en fonction de la fréquence pour différentes pressions de compactage de 33 à 230 MPa. Le rapport $m_{BaTiO_3}/m_{Ni}=0.985$ est constant sur toute la série de NC. Les graphes (a), (b), et (c) correspondent à la réponse de la permittivité effective sous l'action d'un champ magnétique de 0, 2, et 5 kOe, respectivement. Mesure à température ambiante.

Dans cette série de NCs la pression de compactage induit une augmentation de la densité relative de plus de 10% entre 33 et 230 MPa (figure 4.4) avec une fraction volumique de Ni comprise entre 25.30 et 28.29 vol.%. A la figure 4.1, nous présentons la dépendance des parties réelle, ε' , et imaginaire, ε'' , de la permittivité effective de ces NCs (de 33 à 230 MPa) en fonction de la fréquence et du champ magnétique appliqué. Les graphes (a), (b), et (c) correspondent respectivement à la réponse de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique de 0, 2, et 5 kOe. Les faits saillants observables dans cette figure sont les suivants : (i) la figure 4.1 (a) met en évidence la présence d'une résonance de la permittivité en l'absence de champ magnétique dont les caractéristiques (fréquence de résonance F_r , largeur de raie ΔF et amplitude de la permittivité à la résonance ε'_r et ε''_r) sont fonction de la pression de compactage. (ii) Cette résonance peut être déplacée par l'action d'un champ magnétique (figures 4.1 (b) et (c)) avec une augmentation de 300% de ε'' à la résonance entre 0 et 5 kOe pour le NC compacté à 98 MPa. Comme le montrent les figures 4.1 (b) et (c), les variations de la permittivité à la résonance (ε'_r

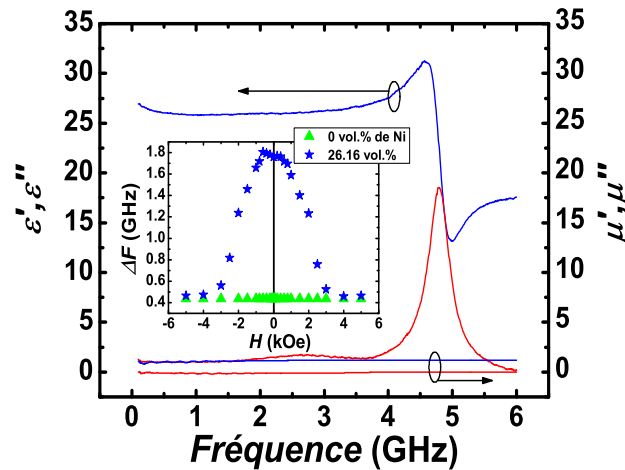


FIGURE 4.2 – Représentation de la permittivité effective et de la perméabilité magnétique d'un NC de BaTiO₃ pur en fonction de la fréquence. Mesure à température ambiante. L'insert illustre les variations de la largeur de raie ΔF en fonction du champ magnétique des NCs à 26.16 et 0 vol.% de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage est de 98 MPa.

et ε''_r) sous l'action d'un champ magnétique dépendent de la pression de compactage. A titre de référence, nous avons élaboré un NC de BaTiO₃ pur réalisé suivant le processus d'élaboration à la pression de compactage de 98 MPa. La caractérisation des paramètres effectifs ε et μ de ce NC a permis d'identifier l'origine de la résonance dans les NCs du type Ni/BaTiO₃ présentés à la figure 4.1. La propriété la plus intéressante observée lors de ces mesures est l'invariance des caractéristiques de la résonance du BaTiO₃ (et de la perméabilité) sous l'effet d'un champ magnétique (jusqu'à 6 kOe), suggérant que c'est l'association de la phase Ni à la phase BaTiO₃ qui est responsable du décalage observé à la figure 4.1. La figure 4.2 montre la dépendance de la

permittivité d'un NC de BaTiO₃ pur en fonction de la fréquence. L'insert de la figure 4.2 illustre l'absence de variation de ΔF en fonction du champ magnétique de ce NC par comparaison avec le NC contenant 26.16 vol.% de Ni dans BaTiO₃ préparé selon le même protocole. Cette comparaison est particulièrement illustrative et met en évidence une augmentation de plus de 300% de ΔF pour un champ H nul. Il est à noter qu'à partir de 3 kOe, la largeur de raie du NC du type Ni/BaTiO₃ reste similaire à celle du NC de BaTiO₃ pur.

L'analyse de ε en fonction du champ magnétique appliqué H est réalisé par le coefficient suivant :

$$\alpha_\varepsilon = \alpha'_\varepsilon - j\alpha''_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon'}{\partial H} \right)_T - j \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial H} \right)_T. \quad (4.1)$$

La figure 4.3 met en évidence une dépendance importante de α''_ε sous l'action d'un champ magnétique à différentes pressions de compactage. Les variations non-monotones de α''_ε présentent

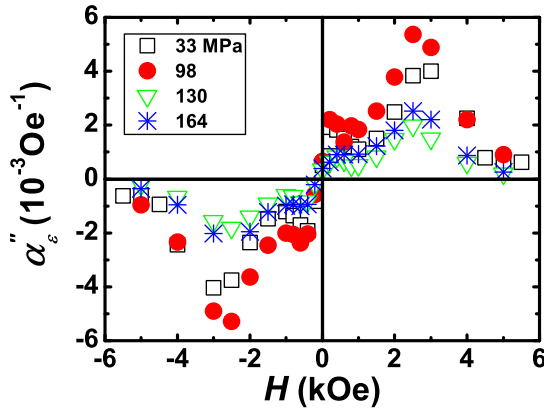


FIGURE 4.3 – Dépendance du coefficient $\alpha''_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial H} \right)$ en fonction du champ magnétique H pour différentes pressions de compactage. Mesure à température ambiante.

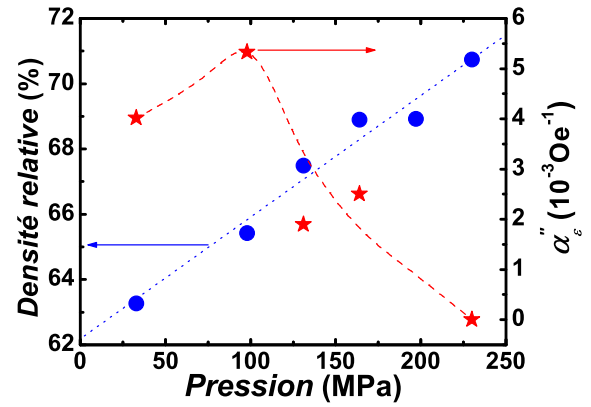


FIGURE 4.4 – Représentation du coefficient α''_ε (relevé à 2.5 kOe, voir la figure 4.3) et de la densité relative des NCs en fonction de la pression de compactage.

une valeur de champ magnétique pour laquelle ce coefficient est maximal (≈ 2.5 kOe).

A l'issue de cette étude, le protocole de fabrication que nous avons choisi fait usage d'une pression de compactage de 98 MPa correspondant au maximum du coefficient de couplage défini selon l'équation 4.4.

4.3 Dépendance du couplage ME en fonction de la fraction volumique de Ni de 0 à 63.1 vol.% : résultats et discussion

4.3.1 Propriétés magnétiques statiques

La figure 4.5 présente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur H selon une direction pour laquelle H est parallèle à l'axe du tore¹. La figure 4.6 illustre

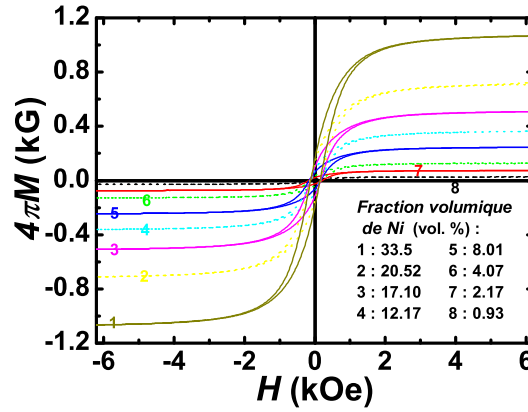


FIGURE 4.5 – Dépendance de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique statique des NCs du type Ni/BaTiO₃. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe du tore. Les chiffres indiquent la fraction volumique de Ni contenue dans la matrice de BaTiO₃. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

l'aimantation à saturation, $4\pi M_s$, le rapport M_r/M_s et le champ coercitif H_c en fonction de la fraction volumique de Ni. La ligne en trait continu (voir figure 4.6 (a)) montre une réponse linéaire suggérant qu'il n'y a aucune modification des propriétés magnétiques du Ni durant le processus d'élaboration (reste ferromagnétique sur la gamme de fraction volumique de Ni explorée dans ZnO). L'expression de l'aimantation à saturation en [emu/g] est définie par une constante correspondant à 55% ($4\pi M_s = 3400$ G) de l'aimantation à saturation du Ni sous forme massive. Ce résultat suggère qu'il existe de fortes interactions entre les agrégats de Ni. La diminution du rapport M_r/M_s en fonction de la fraction volumique de la phase magnétique est remarquablement rapide. Ce rapport reste plus faible que la valeur prédite par le modèle de Wolfarth, dans le cadre duquel $M_r/M_s = 0.5$ pour une distribution de particules monodomaines uniaxiales réparties de façon aléatoire dont le renversement de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique est cohérent. Nous pensons que cette déviation par rapport à la valeur idéale est due aux interactions interparticulaires, conséquence de l'aggrégation des nanoparticules au sein de la matrice environnante. Le champ coercitif décroît rapidement avec l'augmentation de la

1. Mesure à température ambiante. L'aimantation est normalisée en Gauss à partir de l'équation 2.12 au Chapitre 2. La définition des propriétés magnétiques statiques suivantes sont décrites dans ce même chapitre.

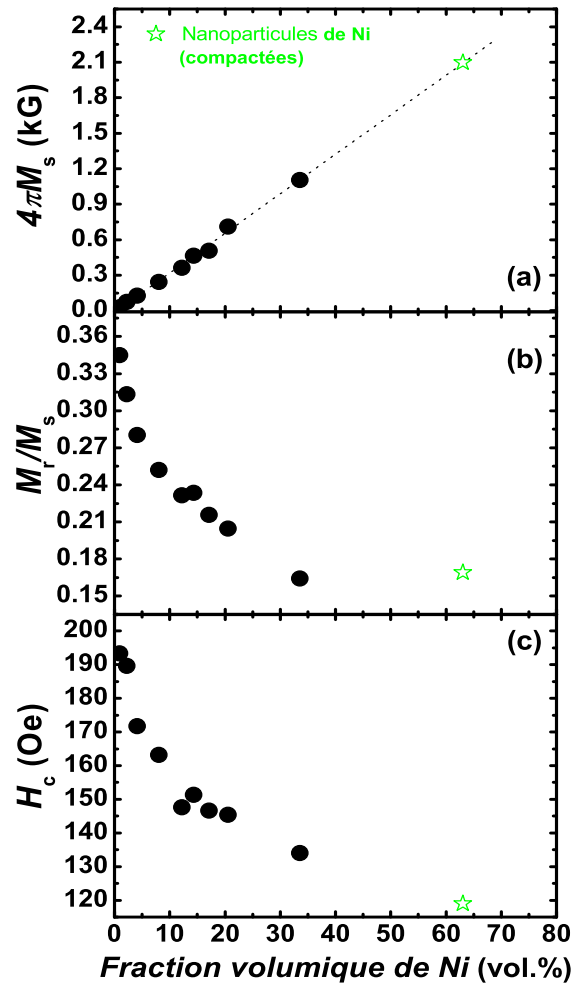


FIGURE 4.6 – (a) Aimantation à saturation $4\pi M_s$, (b) rapport M_r/M_s , et (c) champ coercitif H_c en fonction de la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

fraction volumique de Ni. Cette diminution n'est pas due à la porosité résiduelle car il n'y a pas de corrélation notable entre la porosité et H_c . Celle-ci reste plus ou moins constante sur la série d'échantillons ($p=34 \pm 3$ vol.%) en fonction de la fraction volumique de Ni (voir Annexe B). La comparaison avec le système Ni/ γ -Fe₂O₃ conduit à des différences qualitatives. Ainsi, le champ coercitif reste constant et le rapport M_r/M_s décroît sensiblement sur la gamme des fractions volumiques de Ni explorées (voir Chapitre 3 et [136]). Ceci provient de la nature différente des matrices, et par conséquent des propriétés des interfaces entre les nanoparticules.

4.3.2 Propriétés magnétiques dynamiques

Dans le domaine micro-onde, l'effet ME a souvent été observé par une modification du profil de la raie de résonance FM sous l'action d'une différence de potentiel appliquée à un empilement de couches (voir Chapitre 1 et réf. [69]). La RFM est une technique approuvée pour extraire

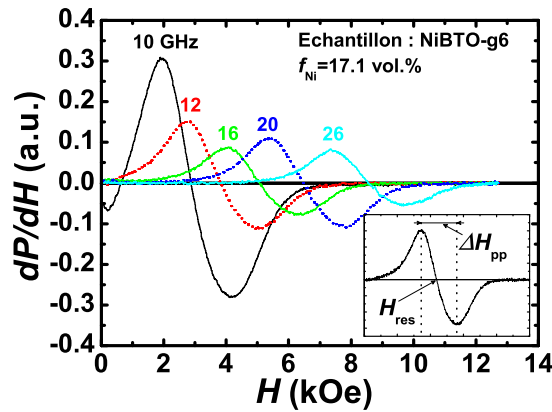


FIGURE 4.7 – Spectres de RFM en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon pour différentes fréquences excitatrices. Le dit échantillon contient 17.1 vol.% de Ni. La valeur de la fréquence (en GHz) est indiquée sur chaque raie spectrale. L'insert illustre les deux paramètres suivants : le champ de résonance et la largeur de raie noté H_{res} et ΔH_{pp} respectivement. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

des informations fines sur la distribution semi-locale des inhomogénéités dans les structures magnétiques par l'analyse de la distribution du champ magnétique interne H_{int} . Il est à noter

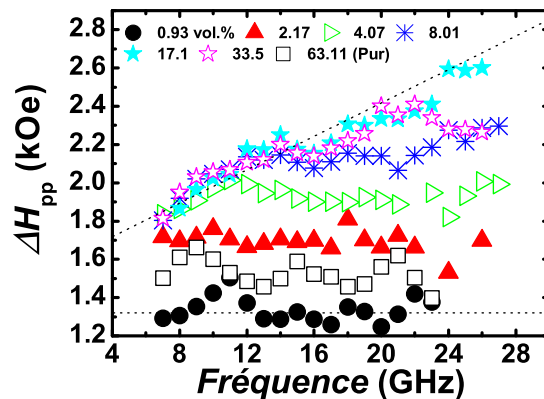


FIGURE 4.8 – Dépendance en fréquence de la largeur de raie ΔH_{pp} pour différentes fractions volumiques de Ni. Les lignes en pointillées sont des guides visuels. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

que les mécanismes qui contrôlent la distribution du champ interne dans les hétérostructures

magnétiques granulaires et les NCs ME ne sont pas encore bien compris à ce jour.

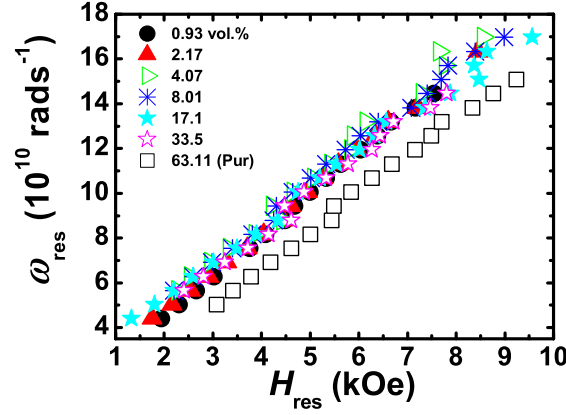


FIGURE 4.9 – Dépendance de la pulsation à la résonance, en fonction du champ magnétique résonant. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

Le mode uniforme peut être écrit à l'aide de l'équation : $\omega_{res} = \gamma(H_{res} + H_{int})$ [4], où H_{res} et H_{int} représente le champ de résonance à la fréquence $\omega_{res}/2\pi$ et le champ interne, respectivement. L'expression de la largeur de raie pic à pic du mode uniforme ΔH_{pp} est reliée au coefficient d'amortissement de Gilbert, α , par l'expression : $\Delta H_{pp} = \frac{2\alpha\omega}{\sqrt{3}\gamma}$, où $\sqrt{3}$ correspond à un facteur de correction entre la largeur de raie à mi-hauteur de la puissance absorbée et la largeur de raie pic à pic de la forme dérivée de la puissance (voir figure 4.7) en supposant que la raie spectrale soit définie par une simple Lorentzienne.

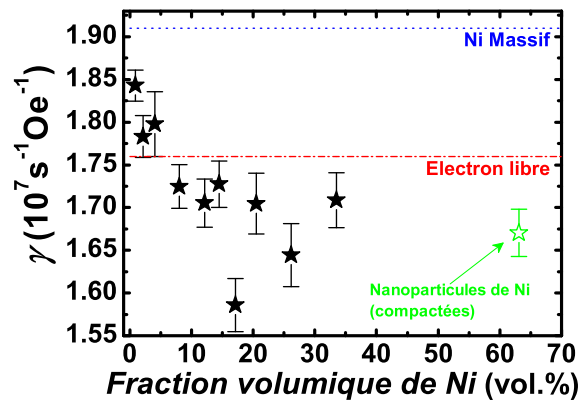


FIGURE 4.10 – Variation du rapport gyromagnétique en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. Les lignes en pointillées, rouge et bleu, correspondent à la valeur de γ pour le Nickel sous forme massive et pour l'électron libre, respectivement. La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

La largeur de raie reflète la vitesse à laquelle l'énergie d'un système de moments magné-

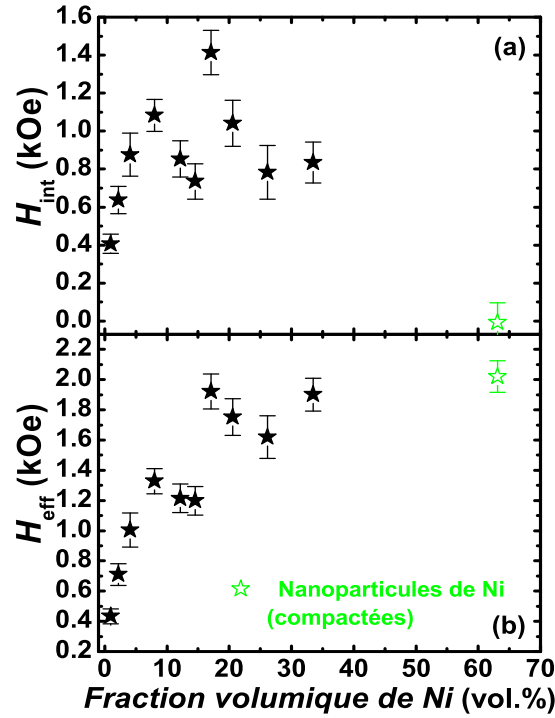


FIGURE 4.11 – (a) Dépendance du champ interne H_{int} en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO_3 . La pression de compactage durant la procédure d’élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) idem que (a) pour le champ effectif H_{eff} .

tiques en précession est transférée au réseau cristallin. Un transfert rapide de l’énergie est la conséquence d’un amortissement élevé. Les différentes contributions à ΔH_{pp} ont été analysées dans de nombreux travaux [117]. Pour interpréter la largeur de raie en fonction de la fréquence excitatrice ω , nous faisons l’hypothèse que ΔH_{pp} est définie par une contribution homogène et inhomogène suivant l’équation 2.18 du Chapitre 2 à la page 63. Les inhomogénéités des échantillons (contraintes à l’interface entre les particules, champ d’anisotropie, porosité, impuretés . . .) représentées par le terme ΔH_{inhomo} sont indépendantes de ω . Le coefficient d’amortissement de Gilbert est linéairement proportionnel à la fréquence de pulsation [124, 127, 137–140]. Celui-ci est décrit par le terme ΔH_{homo} .

L’élargissement de la raie d’absorption induit par les inhomogénéités (contribution extrinsèque) et par la contribution intrinsèque (amortissement de Gilbert) ont été analysés. La figure 4.7 illustre le profil de la dérivée de l’absorption de puissance mesurée par RFM d’un NC contenant 17.1 vol.% de Ni pour différentes fréquences excitatrices. L’investigation par RFM a été effectuée sur des échantillons de forme géométrique et de volume identiques. L’asymétrie de la raie spectrale², qui a été également observée sur les NCs $\text{Ni}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (voir Chapitre 3), peut être

2. L’asymétrie de la raie spectrale correspond à la différence d’aire entre le lobe positif et négatif de la réponse dynamique sous forme dérivée.

expliquée par : (i) la polydispersité de taille des particules, (ii) des variations de l'aimantation, et (iii) des champs d'anisotropie définis pour une valeur de champ magnétique donné. Cette asymétrie peut-être également associée au fait que les contributions à l'absorption de puissance des particules, grains ou agrégats de la phase magnétique ne soient pas synchrones.

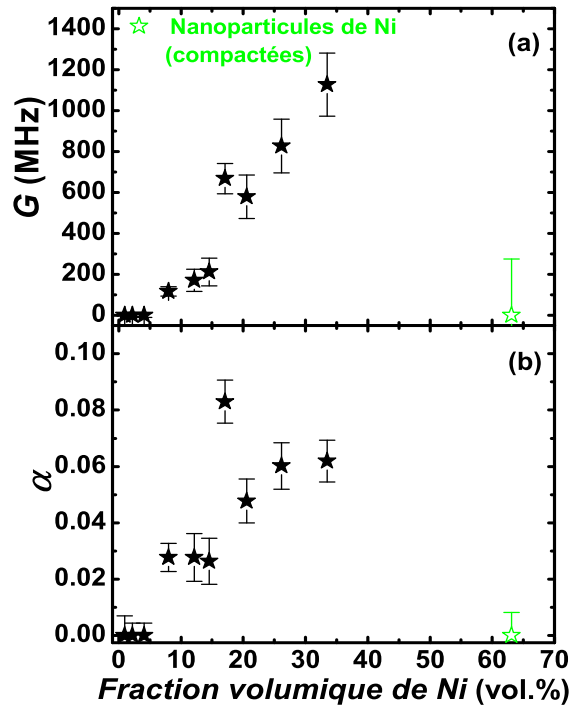


FIGURE 4.12 – (a) Expression du facteur de Gilbert, $G = \alpha M_s \gamma$ en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) idem que (a) pour le coefficient d'amortissement α .

La figure 4.8 montre la dépendance de la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de la fréquence excitatrice pour différentes fractions volumiques de Ni. Notons que ΔH_{pp} est constant à faible fraction volumique de Ni. Au-delà de 8 vol.% de Ni, la dépendance de la largeur de raie présente une augmentation linéaire en fonction de la fréquence d'excitation dont la tendance suit l'équation ???. En ajustant cette équation sur les résultats expérimentaux, l'ordonnée à l'origine ΔH_{inhomo} et le coefficient d'amortissement de Gilbert α proportionnel à ΔH_{homo} ont été évalués. La détermination de ce coefficient a nécessité le calcul préalable du rapport gyromagnétique γ déduit de la dépendance linéaire de ω_{res} en fonction du champ de résonance H_{res} (figure 4.9). La figure 4.10 illustre la variation du rapport gyromagnétique en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. Il a été observé que γ présente une valeur inférieure à celle de l'électron libre. Il est également intéressant de noter la comparaison entre la valeur de γ du Ni sous forme massive et celle de nanoparticules de Ni compactées selon le processus d'élaboration des NCs présenté au Chapitre 2. Les figures 4.11 (a) et (b) représentent respectivement le champ effectif

H_{eff} et le champ interne H_{int} en fonction de la fraction volumique de Ni. A noter qu'au-delà d'une fraction volumique de Ni supérieure à 17.1 vol.%, $H_{eff} \approx 1.8$ kOe. Les figures 4.12 (a) et (b) représentent l'évolution du facteur de Gilbert G et du coefficient d'amortissement α en fonction de la fraction volumique de Ni. A 17.1 vol.% de Ni, α est ≈ 0.083 avec $\Delta H_{inhomo} = 1.6$ kOe. Pour cette même fraction volumique de Ni, le facteur de Gilbert étant proportionnelle à α et M_s (M_s mesurée par VSM) est de 668 ± 73 MHz atteignant 1126 ± 154 MHz à 33.5 vol.% de Ni dans BaTiO₃. A partir de la figure 4.12 (b), on peut observer une augmentation significative de α de l'ordre de 300% entre 14.5 et 17.1 vol.% de Ni dans BaTiO₃.

4.3.3 Caractérisation électromagnétique micro-onde

Les dépendances spectrales de la permittivité effective (relative) $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ et de la perméabilité magnétique (relative) $\mu = \mu' - j\mu''$ des NCs sur une large gamme de fréquence (100

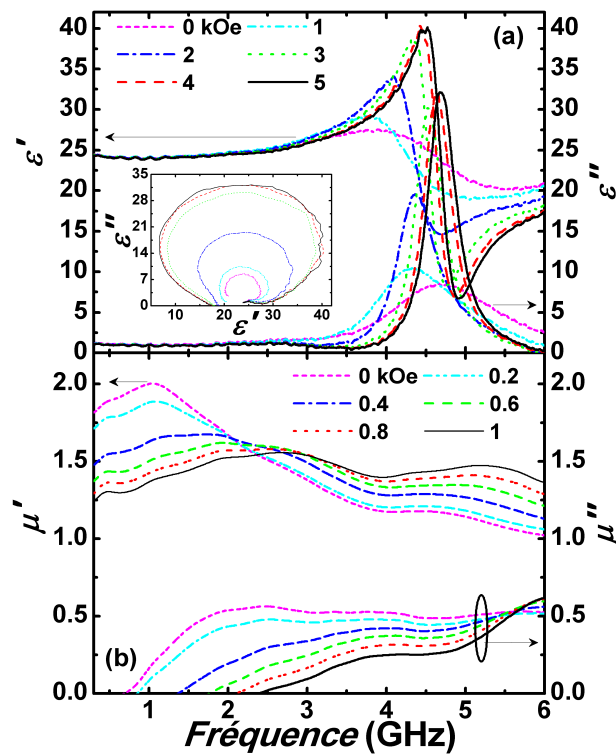


FIGURE 4.13 – (a) Partie réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe d'un NC du type Ni/BaTiO₃ (26.16 vol.% Ni, 39.26 vol.% BaTiO₃, 34.58 vol.% porosité) en fonction de la fréquence. Les nombres indiquent la valeur du champ magnétique statique appliqué durant la mesure. L'insert illustre la dépendance de ε'' en de fonction ε' . La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) Idem que (a) pour les parties réelle et imaginaire de la perméabilité magnétique complexe.

MHz-6GHz) sont maintenant analysées en fonction de la concentration volumique de Ni et du champ magnétique appliqué. La figure 4.13 illustre ces dépendances pour la composition spéci-

rique : 26.16 vol.% de Ni, 39.26 vol.% de BaTiO₃ avec une porosité résiduelle de 34.58 vol.%.

Les faits saillants concernant les variations de ε' et ε'' sous l'action du champ magnétique (augmentant de 0 à 5 kOe) sont (i) un décalage vers les hautes fréquences (blueshift) de la raie de résonance, et (ii) une augmentation significative de l'intensité du pic de résonance. La raie de résonance ne subit pas de changement de forme par l'application du champ magnétique. L'ajustement par une simple Lorentzienne des données expérimentales conduit à un bon accord. La caractéristique essentielle de la figure 4.13 (a) est l'augmentation importante de ε'' autour de la fréquence de résonance F_r , qui conduit à une valeur multipliée par un facteur 4 entre un état sans champ magnétique appliqué et un état avec un champ de 5 kOe. Comme nous l'avons montré précédemment, aux faibles valeurs de la fraction volumique de Ni, les pertes causées par les courants de Foucault sont très petites. Le comportement effectif du composite est typiquement celui d'un diélectrique [141]. L'insert de la figure 4.13 (a) illustre la dépendance de la représentation Cole-Cole (ε' , ε'') en fonction du champ magnétique pour le NC considéré dans la figure 4.13. Cette représentation est définie par un cercle qui se referme pratiquement sur la gamme de fréquence explorée. Un résultat similaire a été observé sur un système de couches stratifiées de PZT et de Terfenol-D [8] définissant une réponse ME à de plus basses fréquences.

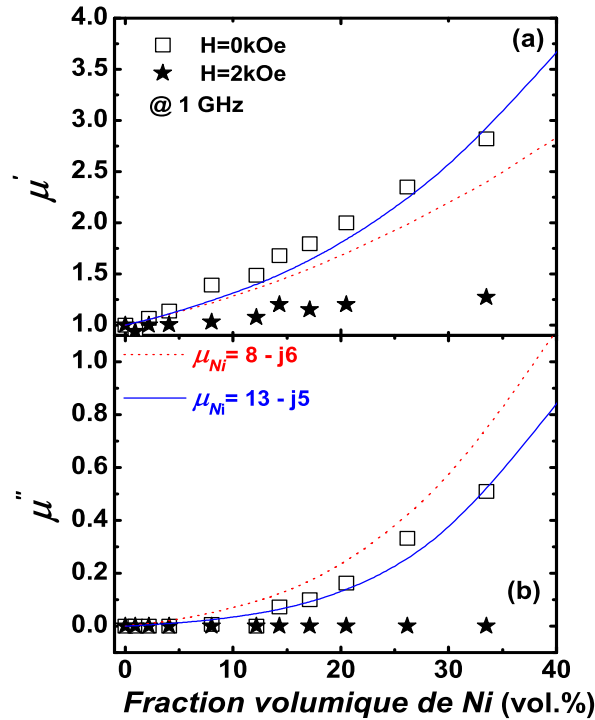


FIGURE 4.14 – (a) Variation de la partie réelle de la perméabilité, μ' , en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃ pour une fréquence de 1 GHz. Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu (pointillé resp.) indique les valeurs de μ' calculées à partir du modèle de Bruggeman avec $\mu_{Ni}(1\text{GHz})=13-j5$ ($\mu_{Ni}(1\text{GHz})=8-j6$ [11])

Les dépendances des parties réelle et imaginaire de la perméabilité magnétique sont représentées à la figure 4.13 (b). La résonance gyromagnétique largement étalée et structurée dépend fortement de l'amplitude du champ magnétique appliqué. La présence de multiples modes de résonance, responsable de l'élargissement de la raie, est due à un environnement de désordre magnétique à plusieurs échelles spatiales corrélées aux interactions dipolaires interparticulaires. C'est vraisemblablement la polydispersité de taille des nanoparticules qui est à l'origine de l'existence de ces modes non-uniformes [2, 4, 118].

Une question fondamentale sur l'influence de la fraction volumique de la phase métallique sur ϵ et μ est essentielle pour la compréhension des propriétés de transport d'ondes électromagnétiques dans ces structures. Il convient de noter que l'intérêt de la modélisation des hétérostructures s'étend bien au-delà de la caractérisation électromagnétique de nanostructures [142]. Cette question est essentielle pour la validation de différentes techniques analytique ou numérique [142]. La propagation des ondes électromagnétiques dans des matériaux réels est compliquée à simuler en raison de la complexité à représenter le désordre spatial par des moyens simples. C'est pourquoi de nombreux modèles dits effectifs sont construits sur l'équivalence entre un milieu hétérogène et un milieu fictif homogène appelé milieu effectif. Un exemple bien représentatif de cette modélisation est fourni par l'analyse auto-consistante de Bruggeman. La figure 4.14 représente un ajustement des données expérimentales à l'aide du modèle symétrique de Bruggeman suivant l'équation 4.2 afin de déterminer les valeurs numériques de μ'_{Ni} et μ''_{Ni} :

$$\sum_i \phi_i \frac{\mu - \mu_i}{2\mu + \mu_i} = 0, \quad (4.2)$$

où ϕ_i et μ_i correspondent à la fraction volumique et à la perméabilité intrinsèque du composé i (i =BaTiO₃, Ni et la porosité (air)), respectivement. Une valeur de μ_{Ni} égale à 13-j5 a été obtenue pour la fréquence de 1 GHz. Les résultats de ces ajustements numériques ont été comparés aux valeurs reportées dans les références [11], concernant la perméabilité de NCs du type Ni/ZnO, pour lesquelles, l'estimation numérique de μ_{Ni} (à 1 GHz) était trouvée égale à 8-j6. Cette comparaison met en évidence un accord raisonnable entre les valeurs estimées de la perméabilité magnétique intrinsèque du Ni compte tenu des hypothèses simplificatrices de l'équation 4.2. La dépendance de μ' et μ'' en fonction de la fraction volumique de Ni montre un accord satisfaisant avec celle déduite de l'équation 4.2, voir la figure 4.14. Cependant cet accord numérique ne peut faire oublier que les caractéristiques des interfaces aux échelles nanométriques ne sont pas prises en compte dans le modèle de Bruggeman. Ces caractéristiques sont susceptibles d'avoir un impact significatif non seulement sur les interactions des nanoparticules avec la matrice environnante, mais aussi sur l'anisotropie magnétocristalline dans le cas spécifique de particules magnétiques nanométriques [2, 3, 10, 11, 13, 143]. De nombreux travaux [3, 10, 11, 13] ont aussi montré les limitations de telles approches du milieu effectif pour l'analyse des propriétés électromagnétiques de

systèmes nanométriques dispersés.

Comment ε et μ sont perturbés par l'application d'un champ magnétique extérieur ? La figure 4.15 montre les valeurs de $\alpha'_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial H}\right)_T$ et de $\alpha''_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon''_r}{\partial H}\right)_T$ en fonction du champ magnétique statique appliqué pour différentes fractions volumiques de Ni dans BaTiO₃. ε'_r et ε''_r correspondent aux parties réelle et imaginaire de la permittivité à la résonance F_r , respectivement. L'expression d'une susceptibilité ME par $\alpha_\varepsilon = \alpha'_\varepsilon - j\alpha''_\varepsilon$ est cohérente avec la définition de Zhai et *al.* [8] qui proposent que la susceptibilité ME doit être une quantité complexe.

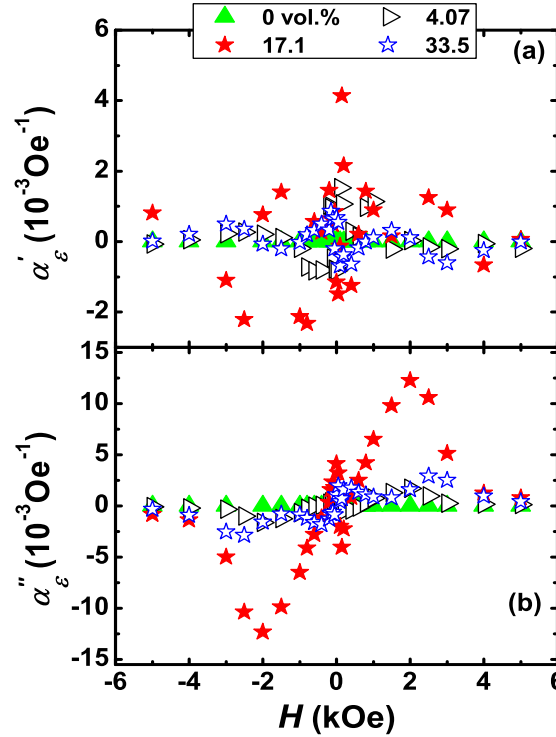


FIGURE 4.15 – Variation de la partie réelle (a), $\alpha'_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial H}\right)_T$, et imaginaire (b), $\alpha''_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon''_r}{\partial H}\right)_T$, du coefficient ME en fonction du champ magnétique appliqué. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.

L'influence de la fraction volumique de Ni sur le comportement de la résonance (figure 4.16) a également été étudiée. La dépendance des caractéristiques de la relaxation diélectrique (la fréquence de résonance F_r , la largeur de raie ΔF , $[\varepsilon'_r(H) - \varepsilon'_r(H_{min})]/\varepsilon'_r(H_{min})$, où $(H_{min})=5$ kOe, $[\varepsilon''_r(H) - \varepsilon''_r(H_{min})]/\varepsilon''_r(H_{min})$, où $(H_{min})=0$ kOe) sous l'action du champ magnétique présente trois faits saillants. Premièrement, puisque aucune dépendance de ces quantités en fonction de H n'a été constatée pour l'échantillon ne contenant pas de Ni, nous concluons qu'elles sont liées à la signature intrinsèque d'un couplage ME. Deuxièmement, une augmentation simultanée des parties réelle et imaginaire de la permittivité effective d'environ 10% à 2 kOe et 300% à 5 kOe respectivement est observée aux figures 4.16 (c) et (d). Troisièmement, nous incluons aux figures 4.16 (c) et (d) une comparaison des propriétés dynamiques avec $[M(H)/M_s]^2$, où $M(H)$ corres-

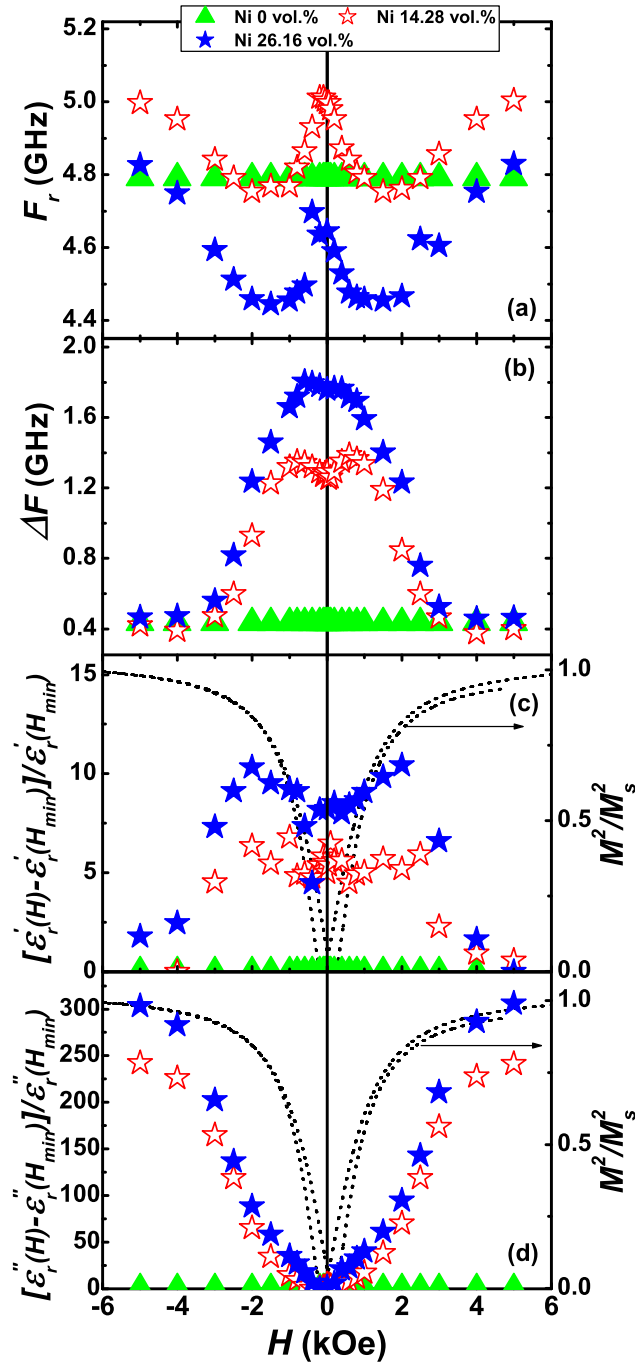


FIGURE 4.16 – Dépendance de la fréquence de résonance (a), F_r , et de la largeur de raie (b), ΔF , en fonction du champ magnétique statique appliqué. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (c) Evolution de $[\varepsilon'_r(H) - \varepsilon'_r(H_{min})]/\varepsilon'_r(H_{min})$ % en fonction du champ magnétique appliqué. ε'_r correspond à la valeur de ε' à la résonance F_r . $H_{min}=5$ kOe. (d) Evolution de $[\varepsilon''_r(H) - \varepsilon''_r(H_{min})]/\varepsilon''_r(H_{min})$ % en fonction du champ magnétique appliqué. ε''_r correspond à la valeur de ε'' à la résonance F_r . $H_{min}=0$ kOe. Les courbes en pointillées des graphes (c) et (d) illustrent la dépendance de $[M(H)/M_s]^2$.

pond à la variation de l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique H . La dépendance des rapports des parties réelle et imaginaire de la permittivité à la résonance ne suit pas une loi en $M^2(H)$. Cette observation est importante car elle permet de conclure qu'un effet de magnétocapacitance n'est pas à l'origine de l'effet observé comme T. Kimura et *al.* l'ont suggéré dans un article récent [144]. Ces auteurs ont considéré que l'effet de magnétocapacitance est dû au terme de couplage $\gamma P^2 M^2$ de l'expression du potentiel thermodynamique décrit selon un développement de Ginzburg-Landau, où γ , P , et M correspondent respectivement à la constante ME d'interaction à la polarisation et à l'aimantation. En d'autres termes, si la variation de la constante diélectrique $\delta\epsilon = \frac{\epsilon(H) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)}$ est proportionnelle à γM^2 alors le matériau considéré est caractérisé par un effet de magnétocapacitance, ce qui n'est pas le cas des NCs Ni/BaTiO₃. Nous suggérons plutôt que ces observations renforcent le scénario dans lequel les interactions élastiques entre les phases magnétique et piézoélectrique sont à l'origine d'un couplage ME.

4.3.4 Conductivité statique

Précédemment, nous avons montré qu'il est possible de contrôler les propriétés de transport électromagnétique dans ces NCs par l'application d'un champ magnétique extérieur. Il est intéressant ici de discuter de la possibilité d'expliquer ces observations par un effet de magnétorésistance tel que l'on a proposé Rondinelli et *al.* [145]. L'idée principale est que l'effet ME pourrait être associé aux porteurs électroniques libres à l'interface entre un matériau non-magnétique et un métal ferromagnétique. L'application d'un champ électrique se traduit par l'accumula-

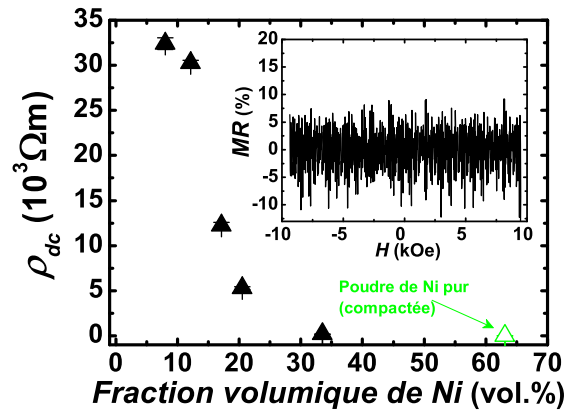


FIGURE 4.17 – Dépendance de la résistivité dc $\rho(0)$ en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante et à champ nul. L'insert illustre le rapport MR en fonction du champ magnétique appliqué du NC contenant 33.5 vol.%.

tion de porteurs polarisés en spin à l'interface ferromagnétique/isolant induisant une variation de l'aimantation à l'interface. Les transports de charge dans les NCs granulaires du type ferromagnétique/diélectrique sont assurés par les électrons. Les NCs granulaires sont moins denses que

les matériaux massifs en raison de la présence de la porosité résiduelle et contiennent une large densité de défauts structuraux. L'existence de grains, délimitée par une interface, affecte significativement le transport des charges dans le matériau car ces interfaces contiennent des centres de recombinaison de porteurs électroniques libres [146,147]. Pour étudier l'existence possible d'un effet magnétorésistif, des mesures de la résistivité en fonction d'un champ magnétique statique extérieur entre ± 10 kOe, à température ambiante, ont été effectuées. La figure 4.17 illustre la dépendance de la résistivité dc ρ_{dc} , à champ nul, en fonction de la fraction volumique de Ni. L'augmentation de la fraction volumique de la phase métallique (Ni) induit une décroissance de la résistivité comme il a été décrit au Chapitre 2. A titre d'exemple, l'insert de la figure 4.17 représente la dépendance de $MR = [\rho_{dc}(H) - \rho_{dc}(0)]100/\rho_{dc}(0)$ sous l'application d'un champ magnétique H sur l'échantillon à 33.5 vol.% de Ni. Il n'y a pas de variation significative de la MR en fonction du champ magnétique sur l'intervalle de champ étudié. Ces résultats permettent de conclure que les effets magnétorésistifs ne sont pas à l'origine de l'apparition des phénomènes que l'on a observés précédemment.

4.3.5 Microscopies AFM/MFM

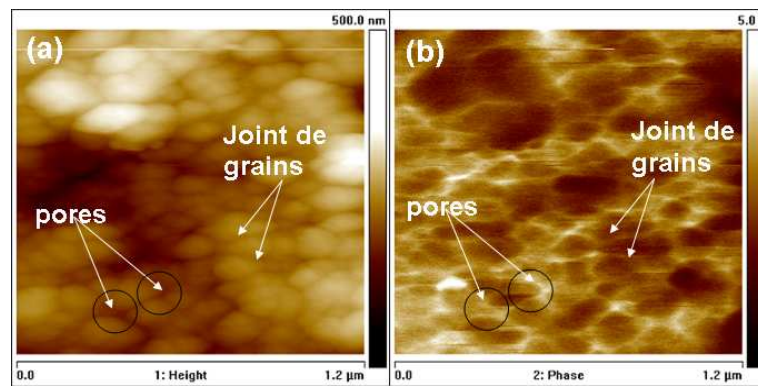


FIGURE 4.18 – Images AFM (a) et MFM (b) pour une composition spécifique : BaTiO₃ (51.54 vol.%), Ni (17.43 vol.%) et la porosité (31.03 vol.%). Mesure à température ambiante. La pression de compactage est de 98 MPa.

Les figures 4.18 (a) et (b) correspondent respectivement à la topographie (AFM) et à la distribution magnétique de l'échantillon (MFM) pour une composition spécifique : 51.54 vol.% de BaTiO₃, 17.43 vol.% de Ni, et 31.03 vol.% de porosité. Les mesures ont été obtenues simultanément, ce qui permet de corrélérer les caractéristiques de la structure magnétique à celles de la surface. Les mesures MFM à champ nul ne permettent pas d'identifier avec certitude les phases responsables de ce déphasage magnétique. Ces deux images montrent que la microstructure est fortement hétérogène. Le fait saillant de ces observations est de mettre en évidence le fait que le protocole d'élaboration des NCs par pressage uniaxial à température ambiante n'a

pas d'impact significatif sur la taille des particules contrairement aux techniques d'élaboration par frittage. L'intégrité géométrique de nanoparticules est conservée permettant ainsi de mettre à profit l'augmentation du rapport surface à volume dans ces NCs. Cette observation se vérifie pour la pression de compactage maximale (230 MPa) d'élaboration des NCs.

4.3.6 Discussion

Nous avons suggéré que les variations de ε observées dans les NCs Ni/BaTiO₃ en fonction du champ magnétique peuvent être rationalisées par un couplage ME opérant à l'interface entre les phases de BaTiO₃ et de Ni. Cette interprétation a été rendue possible par l'élimination des effets de magnétorésistance et de magnétocapacitance qui auraient pu être à l'origine de nos observations expérimentales.

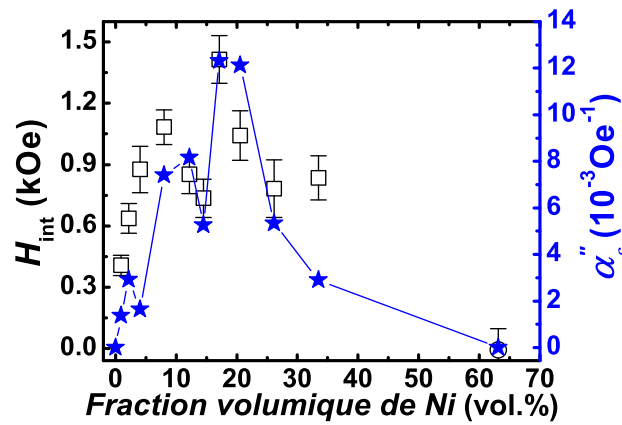


FIGURE 4.19 – Illustration de la corrélation entre le champ interne, H_{int} , et du coefficient ME, α''_{ε} en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante.

Pour renforcer l'aspect local du couplage évoqué précédemment, nous avons mis en évidence une corrélation intéressante entre α''_{ε} , H_{int} , et σ_{dc} . Comme le montre la figure 4.19, H_{int} et α''_{ε} présentent le même comportement sur le domaine des fractions volumiques de Ni explorées. Cette observation, qui met en évidence une corrélation entre une grandeur microscopique et une grandeur macroscopique, est un élément de poids qui favorise l'interprétation d'un couplage ME résultant des contraintes mécaniques locales entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive.

A la figure 4.20, la conductivité σ_{dc} et le coefficient de couplage ME α''_{ε} sont représentés en fonction de la fraction volumique de Ni. Le fait saillant de cette représentation est la corrélation du maximum de α''_{ε} associé à la fraction volumique de Ni de 17 vol.% avec l'augmentation significative de σ_{dc} (autour de 17 vol.% de Ni également). Ces résultats confirment l'observation de Nan et *al.* concernant des composites à base de PZT/Terfenol-D/PVDF [6]. Nan et *al.* font l'hypothèse que leurs composites ferroïques présentent une augmentation de la réponse ME pour

des faibles fractions volumiques de Terfenol-D. Le maximum de la réponse ME est directement corrélée à l'augmentation significative de la conductivité dc [6].

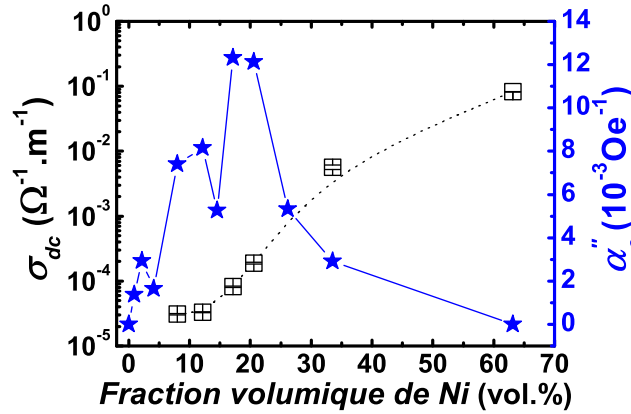


FIGURE 4.20 – Illustration de la corrélation entre la conductivité dc, σ_{dc} , et du coefficient ME, α''_{ϵ} , en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante.

Récemment, Niranjana et al. [148] ont suggéré que la présence d'oxygène à l'interface affecte le couplage ME entre les interfaces ferroélectriques et ferro(ferri)magnétiques. Dans la référence [148], ces auteurs ont étudiés la dépendance du coefficient de couplage ME à l'interface d'un système du type ferrimagnétique (Fe_2O_3)/ferroélectrique ($BaTiO_3$) en fonction de la teneur en oxygène. Cette étude théorique a été réalisée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). Le maximum de couplage ME est estimé pour la configuration dans laquelle l'oxygène est déficient ($TiO_2-Fe(A)$) avec $\alpha_s \approx 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ Gcm}^2/\text{V}$ avec $\alpha_s = \frac{\mu_0 \Delta M}{E}$, où μ_0 correspond à la perméabilité magnétique du vide, ΔM à l'aimantation à l'interface, et E au champ électrique appliqué.

Une autre question qui se pose est de savoir comment la pression de compactage utilisée durant le processus d'élaboration peut affecter la valeur du coefficient α_{ϵ} et ainsi influencer les mécanismes de couplage interfacial. L'étude préliminaire sur l'effet de la pression avait permis de mettre en évidence la pression de compactage de 98 MPa pour laquelle le coefficient α_{ϵ} est optimal. Ainsi, une série de NCs a été élaborée en fonction de la fraction volumique de Ni pour une pression de compactage de 98 MPa. A la suite des caractérisations magnétique et diélectrique de ces échantillons, une fraction volumique de Ni à 17 vol.% pour laquelle α''_{ϵ} est maximal a été identifiée. Nous avons cherché sur cette composition particulière à analyser l'influence de la pression de compactage sur la résonance diélectrique des NCs. Du fait de l'augmentation de la densité relative avec la pression de compactage, les fractions volumiques de Ni sont comprises entre 16.33 et 18.59 vol.%. Les contraintes résiduelles générées pendant le processus d'élaboration contribuent à la nucléation, à l'évolution ou à la coalescence de pores. Ces facteurs sont de nature à affecter la réorientation des domaines, et par conséquent à agir sur le couplage dipôle

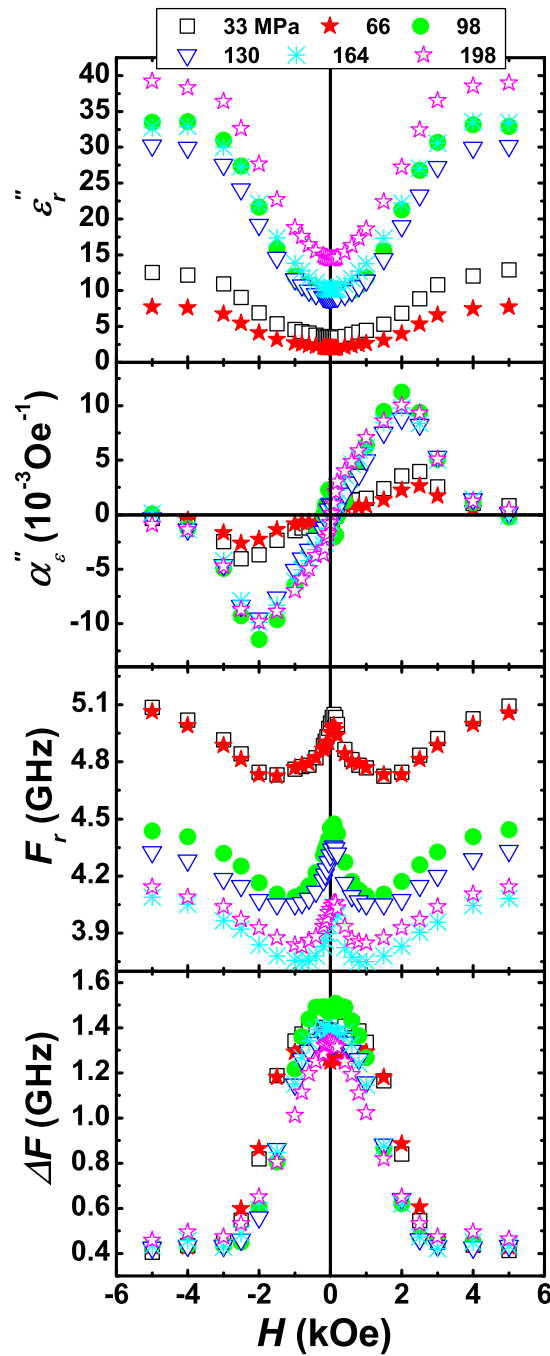


FIGURE 4.21 – Dépendance de la partie imaginaire de (a) la permittivité ε'' et du (b) coefficient de couplage ME α'' , (c) de la fréquence de résonance F_r , et (d) de la largeur de raie ΔF en fonction du champ magnétique statique appliqué. Les chiffres indiquent la valeur de la pression de compactage durant l'élaboration. La fraction volumique de Ni est comprise entre 16.33 et 18.59 vol.% de Ni avec un rapport massique m_{BaTiO_3}/m_{Ni} constant. Mesure à température ambiante.

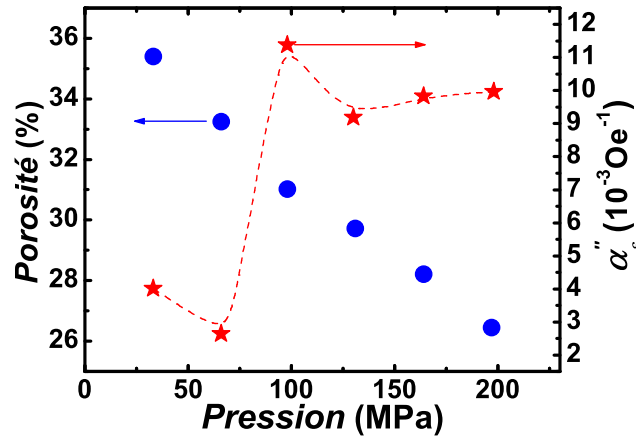


FIGURE 4.22 – Corrélation entre le coefficient de couplage ME α''_{ϵ} et la porosité en fonction de la pression de compactage pour les NCs Ni/BaTiO₃ ayant une fraction volumique de Ni comprise entre 16.33 et 18.59 vol.% sur l'intervalle de pression explorée. Mesure à température ambiante.

magnétique/dipôle électrique. La figure 4.21 représente les variations de ϵ'' , du coefficient de couplage ME α''_{ϵ} , de F_r , et de ΔF en fonction du champ magnétique appliqué. Les résultats expérimentaux montrent une pression de compactage favorisant le couplage ME autour de 100 MPa³. Petrov et al. [149] ont élaboré des composites (configuration (a) de la figure 1.7 au Chapitre 1 à la page 26) à base d'un mélange de particules de taille micronique de ferrite (Ni) et de PZT en fonction de la pression de compactage de 700 kPa à 200 MPa. A la suite d'une opération de frittage, la porosité des échantillons est comprise entre 40 et 5 vol.%, respectivement. La mesure expérimentale du coefficient de couplage ME α_E à basses fréquences indique une diminution de 60 à 70 % de α_E lorsque la porosité augmente de 5 à 40 vol.%. La comparaison de ces résultats expérimentaux à un modèle prenant en compte l'influence de la porosité sur l'effet ME a permis de renforcer l'idée que même à 40 vol.% de porosité, l'effet ME existe. Le plus surprenant dans nos observations est d'observer un effet ME significatif même à une porosité résiduelle de plus de 30 vol.%. Cette observation indique clairement que la porosité n'a pas forcément un effet négatif sur l'apparition d'un effet ME et justifie pleinement l'utilisation de nanopoudres compactées comme support matériel de cet effet.

Une caractérisation de la propagation d'ondes de spin (SW) et de l'absorption (micro-ruban) a été effectuée sur les NCs Ni/BaTiO₃ en fonction de la fraction volumique de Ni. La méthodologie utilisée au cours de ces mesures est similaire à celle présentée au Chapitre 2 à quelques détails près. Les figures 4.23 et 4.24 représentent les spectres d'absorption en fonction de la fréquence pour la série de NCs Ni/BaTiO₃ à l'aide d'une cellule micro-ruban. La forte dépendance des spectres d'absorption en fonction de la fraction volumique de Ni confirme que l'élargissement et l'asymétrie

3. Résultat similaire aux NCs de rapport massique $m_{\text{BaTiO}_3}/m_{\text{Ni}}=0.985$ ayant une fraction volumique de Ni comprise entre 25.30 et 28.29 vol.%, voir la page 97

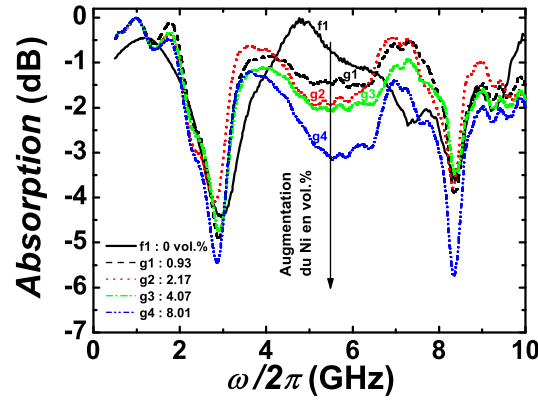


FIGURE 4.23 – Dépendance de la puissance absorbée en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni dans BaTiO₃ : NCs g1 (0.93 vol.% de Ni), g2 (2.17 vol.% de Ni), g3 (4.07 vol.% de Ni), et g4 (8.01 vol.% de Ni). L'échantillon f1 correspond au NC de BaTiO₃ pur (référence). Mesure à température ambiante.

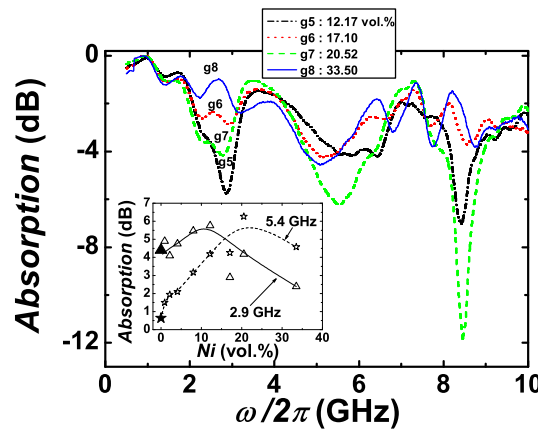


FIGURE 4.24 – Dépendance de la puissance absorbée en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni dans BaTiO₃ : NCs g5 (12.17 vol.% de Ni), g6 (17.1 vol.% de Ni), g7 (20.52 vol.% de Ni), et g8 (33.50 vol.% de Ni). Mesure à température ambiante. L'insert illustre l'absorption à 2.9 et 5.4 GHz en fonction de la fraction volumique de Ni. Les symboles pleins représentent les valeurs de l'absorption pour le NC de BaTiO₃ pur.

des caractéristiques de l'absorption micro-ondes ne correspondent pas aux propriétés intrinsèques des nanophases métalliques mais reflètent l'environnement non-magnétique local dans lequel elles sont dispersées. Les figures 4.25 et 4.26 représentent la dépendance du changement relatif de la vitesse des SWs $w = (v_g^{(s)} - v_g^{(0)}) / v_g^{(0)}$ induit dans l'échantillon sur un intervalle de fréquence compris entre 1 et 7 GHz, où $v_g^{(s)}$ et $v_g^{(0)}$ correspondent respectivement à la vitesse de SWs

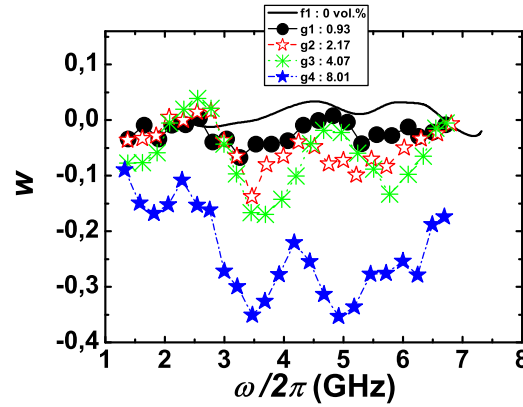


FIGURE 4.25 – Dépendance du changement relatif de la vitesse des SWs en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni. Mesure à température ambiante.

avec et sans échantillon. La longueur d'onde des SWs λ est de 1.3 mm. Le fait saillant de ces

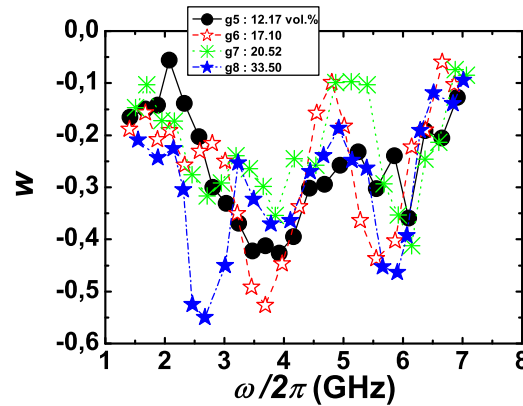


FIGURE 4.26 – Dépendance du changement relatif de la vitesse des SWs en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni. Mesure à température ambiante.

figures est que la variation de w est pratiquement nulle pour l'échantillon ne contenant pas de Ni. La figure 4.27 illustre le principal résultat de cette étude, c'est à dire une corrélation entre la vitesse de groupe relative des SWs w , le champ interne H_{int} issu de l'investigation par RFM, et le coefficient de couplage α''_ϵ mesuré par spectroscopie micro-onde en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. Les mesures en fréquence de w ont mis en évidence la présence de fréquences particulières (3.5 et 6 GHz) permettant d'induire une forte variation de la vitesse de groupe relative des SWs. Deux faits saillants sont à noter sur cette figure. Premièrement, les figures 4.27 (a) et (b) montrent une corrélation quantitative entre w et H_{int} , ainsi que pour w et α''_ϵ . w est contrôlée par des mécanismes physiques locaux tels que les interfaces entre

les phases piézoélectrique et magnétostrictive. Deuxièmement, les résultats de la figure 4.27 (c) mettent également en évidence une coïncidence remarquable entre w et la conductivité électrique σ_{dc} qui, respectivement, diminue et augmente de plusieurs ordres de grandeurs en fonction de l'accroissement de la fraction volumique de Ni. Il est à noter que l'origine de ces changements (pour w et σ_{dc}) est associée à une fraction volumique de Ni d'environ 17 vol.%.

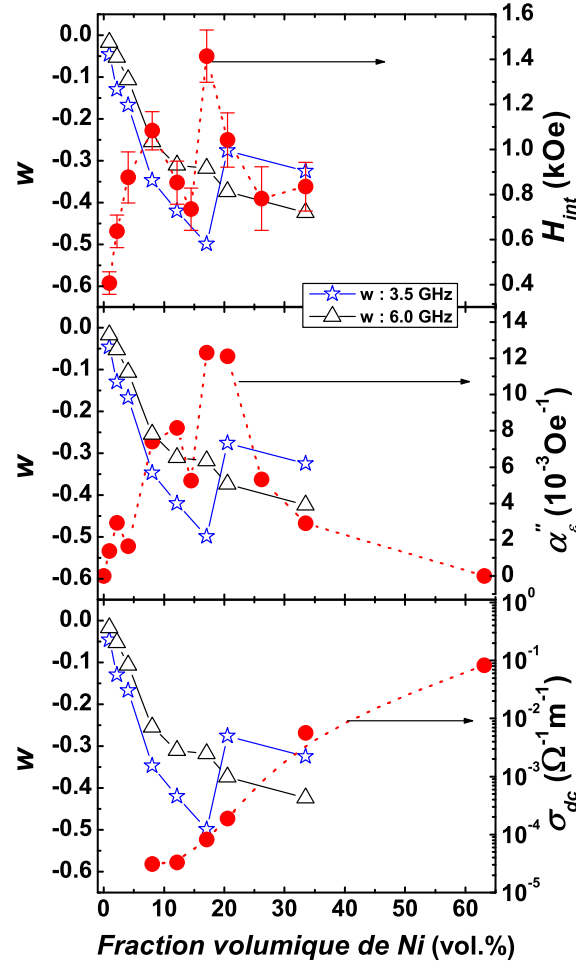


FIGURE 4.27 – Variation du champ interne H_{int} (a), du coefficient de couplage α_ϵ (b), et de la conductivité électrique σ_{dc} (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. (a), (b), et (c) sont corrélés à la vitesse relative des ondes de spin w . Mesure à température ambiante.

A titre de comparaison, les dépendances de w , H_{int} , et σ_{dc} en fonction de la fraction volumique de Ni dans les NCs du type Ni/ZnO sont présentées à la figure 4.28. Ces NCs sont structuralement différents des NCs Ni/BaTiO₃ car ils contiennent une phase époxydique (≈ 15 vol.%) et ne présentent pas de dépendance de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique. Il est également intéressant de noter que les NCs Ni/ZnO ont été caractérisés en utilisant une longueur d'onde de SW comprise entre 0.63 et 1.26 mm. De plus, la mesure du changement

relatif de la vitesse des SWs de la structure YIG/NCs (Ni/ZnO) a été effectuée en intercalant une couche d'alumine de 1 mm d'épaisseur entre le grenat et le NC sous test. La présence de cette couche diélectrique et l'utilisation de longueur d'onde de SW plus faible durant la mesure expliquent les vitesses w bien plus faibles dans les NCs Ni/ZnO comparativement aux NCs Ni/BaTiO₃. Toutefois, la comparaison des figures 4.28 et 4.27 permet de mettre en évidence une différence significative : les variations de w et σ_{dc} vs la fraction volumique de Ni ne montrent pas de corrélation évidente comme dans les NCs Ni/BaTiO₃.

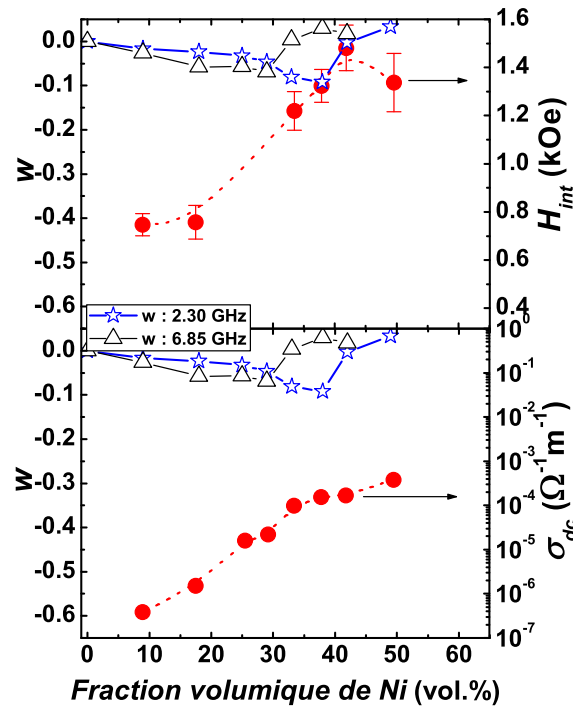


FIGURE 4.28 – Variation du champ interne H_{int} (a) et de la conductivité électrique σ_{dc} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans ZnO. (a) et (b) sont corrélés à la vitesse relative des ondes de spin w . Mesure à température ambiante.

Il est important de noter que les caractéristiques des SWs sont contrôlées par le champ magnétique local (interne) des NCs. Plus précisément, la vitesse de groupe des modes collectifs des SWs dans la structure YIG/NCs diminue pour les NCs ME Ni/BaTiO₃ alors qu'elle est relativement stable pour l'échantillon de BaTiO₃ pur compacté dans les mêmes conditions. Nous attribuons cet effet à l'hybridation magnon-phonon qui prend effet dans les NCs ME. Ainsi, non seulement les dipôles magnétiques mais aussi les dipôles électriques sont fonction de l'application d'un champ magnétique en raison du couplage ME. Ces résultats suggèrent que les caractéristiques d'hybridation des modes peuvent être contrôlées par le champ magnétique local.

4.4 Conclusion

Nous avons décrit les résultats obtenus par plusieurs techniques expérimentales permettant de sonder les propriétés magnétiques et électromagnétiques de NCs du type Ni/BaTiO₃ dans le domaine des micro-ondes. Le fait saillant observé sur la réponse magnétique statique est que les propriétés magnétiques du Ni restent inchangées (l'état ferromagnétique est conservé et $(4\pi M_s)_{g/emu} = \text{cst}$ en fonction de la fraction volumique de Ni). Le couplage ME dans ces systèmes est mis en évidence par une dépendance en champ magnétique de la permittivité complexe sur une large gamme de fréquence. Ce couplage ME est associé aux contraintes interfaciales entre les phases magnétique et piézoélectrique car les effets de magnétorésistance et de magnétocapacitance ont été invalidés comme mécanisme physique à l'origine de nos observations. Le couplage apparaît non seulement sur les propriétés statiques mais aussi sur la réponse RFM et met en évidence le fait que la permittivité complexe peut être contrôlée par l'application d'un champ magnétique. Différentes techniques de modélisation basées sur une combinaison théorie/expérience [142] sont nécessaires afin de valider cette interprétation sur le couplage ME. Ces résultats soulignent non seulement l'importance de prendre en compte la grandeur α_ϵ pour la modélisation électromagnétique des nanostructures ME, mais proposent aussi une stratégie pour la conception de matériaux adaptées aux dispositifs micro-ondes accordables [150]. L'élargissement de la raie RFM et son asymétrie ne correspondent pas à la réponse intrinsèque des nanophases de Ni mais reflètent les contributions de l'environnement non-magnétique dans lequel ces nanophases sont intégrées.

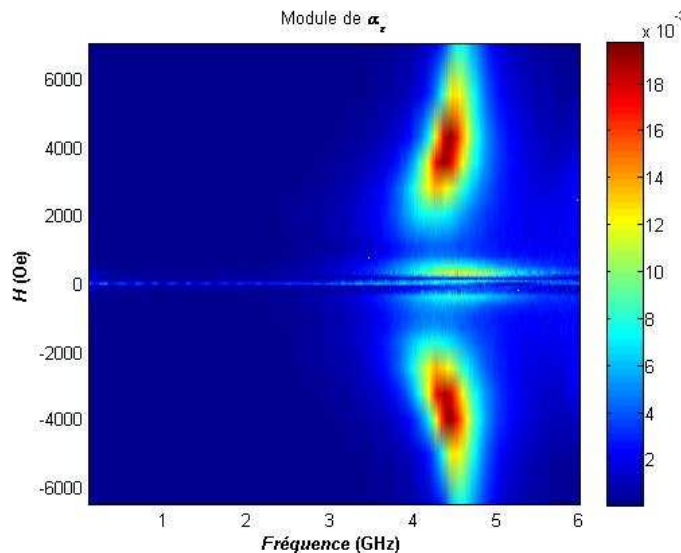


FIGURE 4.29 – Représentation du module du coefficient de couplage ME, α_ϵ , en fonction de la fréquence d'une part, et du champ magnétique, d'autre part. NC du type Ni/BaTiO₃ à 17.1 vol.% de Ni compacté à 98 MPa. Mesure à température ambiante.

Certains prolongements méritent cependant d'être posés : (1) On pourrait s'attendre à ce que

la porosité résiduelle des NCs, l'uniformité de la distribution des phases, et la pureté de celles-ci puissent affecter l'amplitude de l'effet ME. (2) Il serait intéressant de comparer le couplage ME de structures multicouches du type Ni/BaTiO₃ à ces résultats car de fortes contraintes mécaniques existent dans les films minces. Les avantages des NCs granulaires sont multiples : ils peuvent être utilisés pour simuler un métamatériau non-réciproque pour la propagation des ondes électromagnétiques dans une direction particulière et pour une polarisation dans une région fréquentielle proche de la fréquence de résonance ferromagnétique. Ces résultats indiquent que les dépendances de α_ε présentent la multifonctionnalité nécessaire pour des dispositifs micro-ondes accordables, voir la figure 4.29. (3) Le système Ni/BaTiO₃, associé à un couplage ME, est à l'origine de nombreuses applications comme des matériaux à base de céramiques multicouches contrôlées en champ électrique par des électrodes magnétostrictive [69]. Ceci renforce notre conviction que le champ de contraintes dans le composite est proportionnel au degré de connectivité entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive.

Conclusion et perspectives

Le fait saillant de ce travail a été de mettre en évidence un couplage magnétoélectrique (ME) dans des nanocomposites (NCs) granulaires biphasiques dans le domaine micro-onde à température ambiante. L'usage de la résonance ferromagnétique (RFM-LMB) sur une large gamme de fréquences (6-28 GHz) et de spectroscopie micro-onde (100 MHz-6 GHz) combiné à une étude du transport électronique et à l'utilisation de plusieurs sondes morphologiques nous a permis de corréler les propriétés dynamiques de l'aimantation, les paramètres électromagnétiques des matériaux, et les informations microstructurales au coefficient ME.

Les nanostructures granulaires présentent de nombreux avantages par rapport aux céramiques, aux couches minces et aux matériaux monophasés. La faible conductivité, l'absence d'interdiffusion et de réactions chimiques parasites dues au frittage, l'absence de substrat, la conservation de l'échelle nanométrique, la facilité et le faible coût du protocole d'élaboration de ces NCs en font des matériaux de choix pour la réalisation d'un effet ME en vue de proposer des dispositifs hyperfréquences originaux. La réalisation d'un tel effet a été rendue possible par une étude des propriétés magnétiques et électromagnétiques de NCs à base de nanoparticules présentant des caractéristiques physico-chimiques et morphologiques différentes. Par le biais de cette étude, nous avons identifié les paramètres régissant les interactions intergranulaires au sein des NCs. Dans les systèmes biphasés, la principale contribution à l'effet ME est le couplage à l'interface entre les phases mises en jeu. Ce couplage est exacerbé dans les nanostructures, en raison de l'augmentation significative du rapport surface à volume. Pour optimiser le transfert des contraintes entre les nanoparticules et/ou les agrégats de Ni et de BaTiO₃, le protocole initial d'élaboration de NCs a été considérablement modifié. Un protocole original de fabrication de NCs Ni/BaTiO₃ ME par pressage uniaxial à température ambiante a fait ainsi l'objet d'un dépôt de brevet (voir Annexe A).

Nous avons montré expérimentalement que l'augmentation des parties réelle et imaginaire de la permittivité ε d'une série de NCs granulaires du type Ni/BaTiO₃ est d'environ 10% à 2 kOe et 300% à 6 kOe respectivement. La dépendance en champ magnétique du coefficient du couplage $\alpha_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial H} \right)_T = \alpha'_\varepsilon - j\alpha''_\varepsilon$ est compatible avec un effet ME qui peut être interprété par un couplage élastique entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive. La dépendance de α_ε en

fonction de la fraction volumique de Ni comparée à la réponse dynamique par RFM a permis de mettre en évidence une corrélation explicite soulignant le caractère local du couplage ME dans ces matériaux. Nous avons identifié une pression de compactage pour laquelle la dépendance de la permittivité sous l'action d'un champ magnétique est optimale à une fraction volumique de Ni donnée. Malgré la présence d'une porosité résiduelle élevée dans ces NCs, l'effet ME existe, ce qui suggère que les mécanismes de couplage dans ce type de nanostructures sont différents de ceux qui agissent dans des structures denses du type empilement de couches.

Cependant, certaines aspects fondamentales restent en suspens : c'est le cas notamment pour l'absence de caractérisation de la polarisation et de la dépendance des propriétés magnétiques statiques et dynamiques de l'aimantation sous l'action d'un champ électrique appliqué. Le principe de la commutativité de la propriété produit ME conduit à la définition d'un coefficient de couplage qui permet de définir une équivalence magnétique du coefficient α_ϵ par $\alpha_\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial E} \right)_T = \alpha'_\mu - j\alpha''_\mu$, avec μ et E correspondant respectivement à la perméabilité magnétique et au champ électrique appliqué. La mesure de α_μ est nécessaire pour avoir une vision élargie de nos travaux. Il serait également intéressant d'étudier la dépendance des propriétés magnétiques (ΔH_{pp} , H_{res} , M) et électriques (ϵ , P) en fonction de la température : cela pourrait mettre en évidence des transitions structurales associées aux phases piézoélectrique et magnétostrictive. Une analyse fine de la structure des interfaces entre les phases Ni et BaTiO₃ par HRTEM⁴, DRX et AFM reste également un objectif important pour évaluer les contraintes résiduelles locales.

Il serait judicieux de comparer les performances de ces NCs avec un système équivalent réalisé par empilement de couches de Ni et de BaTiO₃ déposées par sputtering rf. Une alternative serait d'élaborer une cible de Ni/BaTiO₃ sur la base du protocole d'élaboration des NCs ME à la fraction volumique de Ni la plus favorable au couplage ME (17.1 vol.%), puis l'intégrer dans une machine de dépôt permettant de réaliser une couche mince granulaire. Nous considérons également que l'élaboration de nanostructures biphasées à base d'éléments présentant des coefficients piézoélectriques et magnétostrictifs plus élevés, comme le PZT et le Terfenol-D représente une piste sérieuse pour optimiser les coefficients de couplage α_ϵ et α_μ .

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que l'objectif final de la fabrication de ces matériaux et de la compréhension de leurs propriétés physiques réside dans l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs hyperfréquences. Ainsi, la dépendance des caractéristiques de la résonance du BaTiO₃ de ces NCs dans le domaine micro-onde sous l'action d'un champ magnétique appliqué peut être exploitée en vue de réaliser un isolateur performant.

4. Microscopie à transmission électronique haute résolution

Bibliographie

- [1] S. MALLEGOL, C. BROSSEAU, P. QUEFFELEC et A. M. KONN : *Phys. Rev. B*, 68:174422, 2003.
- [2] C. BROSSEAU, S. MALLEGOL, P. QUEFFELEC, et J. Ben YOUSSEF : *Phys. Rev. B*, 70:092401, 2004.
- [3] C. BROSSEAU, S. MALLEGOL, P. QUEFFELEC et J. Ben YOUSSEF : *J. Appl. Phys.*, 101:034301, 2007.
- [4] J. Ben YOUSSEF et C. BROSSEAU : *Phys. Rev. B*, 74:214413, 2006.
- [5] S. MALLEGOL, C. BROSSEAU, P. QUEFFELEC et A. M. KONN : *JMMM*, 272-276:1518–1520, 2004.
- [6] C. W. NAN : *Phys. Rev. B*, 50:6082, 1994.
- [7] G. LIU, C.-W. NAN, Z. K. XU et H. CHEN : *J. Phys. D*, 38:2321, 2005.
- [8] J. ZHAI, J. LI, D. VIEHLAND et M. I. BICHURIN : *J. Appl. Phys.*, 101:014102, 2007.
- [9] L. SPINU, J. O’CONNOR et H. SRIKANTH : *IEEE Trans. Mag.*, 37:2188, 2001.
- [10] C. BROSSEAU et P. TALBOT : *IEEE Trans. Dielectr. Elec. Insul.*, 11:819, 2004.
- [11] C. BROSSEAU et P. TALBOT : *J. Appl. Phys.*, 97:104325, 2005.
- [12] C. BROSSEAU, J. Ben YOUSSEF, P. TALBOT et A.-M. KONN : *J. Appl. Phys.*, 93:9243, 2003.
- [13] L. LUTSEV, S. YAKOVLEV et C. BROSSEAU : *J. Appl. Phys.*, 101:034320, 2007.
- [14] R. RAMPRASAD, P. ZURCHER, M. PETRAS, M. MILLER et P. RENAUD : *J. Appl. Phys.*, 96:519, 2004.
- [15] M. WU, Y. D. ZHANG, S. HUI, T. D. XIAO, S. GE, W. A. HINES, J. J. BUDNICK et G. W. TAYLOR : *Appl. Phys. Lett.*, 80:4404, 2002.
- [16] H. M. JAEGER, S. R. NAGEL et R. P. BEHRINGER : *Rev. Mod. Phys.*, 68:1259, 1996.
- [17] V. KOCHERGIN, V. ZAPOROJTCHEKHO, H. TAKELE, F. FAUPEL et H. FÖLL : *J. Appl. Phys.*, 101:024302, 2006.

- [18] Y WU, J. LI, Z.-Q. ZHANG et C. T. CHAN : *Phys. Rev. B*, 74:085111, 2006.
- [19] S. A. MAJETICH et M. SACHAN : *J. Phys. D*, 39:R407, 2006.
- [20] J. A. A. J. PERENBOOM, P. WYDER et F. MEIER : *Phys. Rep.*, 78:173, 1981.
- [21] K. YAMAURA, D. P. YOUNG et R. J. CAVA : *Phys. Rev. B*, 064401:2001.
- [22] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. von MOLNAR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA et D. M. TREGER : *Science*, 294:1488, 2001.
- [23] M. FIEBIG : *J. Phys. D*, 38:R123, 2005.
- [24] V. SKUMRYEV, S. STOYANOV, Y. ZHANG, G. HADJIPANAYIS, D. GIVORD et J. NOGUÉS : *Nature*, 423:850, 2003.
- [25] R. F. ZIOLO, E. P. GINANELIS, B. A. WEINSTEIN, M. P. O'HORO, B. N. GANGULY, V. MEHROTRA, M. W. RUSSEL et D. R. HUFFMAN : *Science*, 257:219, 1992.
- [26] A. F. BAKUZIS, K. Skeff NETO, P. P. GRAVINA, L. C. FIGUEIREDO, P. C. MORAIS, L. P. SILVA, R. B. AZEVEDO et O. SILVA : *Phys. Lett.*, 84:2355, 2004.
- [27] H. S. NALWA : *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific, 2004.
- [28] E. L. WOLF : *Nanophysics and Nanotechnology*. Wiley-VCH, 2004.
- [29] G. CAO : *Nanostructures and Nanomaterials*. Imperial College Press, 2004.
- [30] H. SCHMID : *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics*. SPIE Press, 2003.
- [31] J. WANG, J. B. NEATON, H. ZHENG, V. NAGARAJAN, S. B. OGALE, B. LIU, D. VIEHLAND, V. VAITHYANATHAN, D. G. SCHLOM, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN, K. M. RABE, M. WUTTIG et R. RAMESH : *Science*, 299:1719, 2003.
- [32] R. S. DEVAN et B. K. CHOUGULE : *J. Appl. Phys.*, 101:014109, 2007.
- [33] N. A. SPALDIN et M. FIEBIG : *Science*, 309:391, 2005.
- [34] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR et J. F. SCOTT : *Nature*, 442:759, 2006.
- [35] N. HILL : *J. Phys. Chem. B*, 104:6694, 2000.
- [36] J. R. TEAGE, R. GERSON et W. J. JAMES : *Solid State Commun.*, 8:1073, 1970.
- [37] I. SOSNOVSKA, T. Peterlin NEUMAIER et E. STEICHELE : *J. Phys. C*, 15:4835, 1982.
- [38] C. Tabarez MUNOZ et AL. : *Jpn. J. Appl. Phys*, 24:1051, 1985.
- [39] A.M. KADOMTSEVA, A.K. ZVEZDIN, Yu.F. POPOV, A.P. PYATAKOV et G.P. VOROB'EV : *JETP Letters*, 79 N°11:571, 2004.
- [40] W.C. RÖNTGEN : *Ann. Phys.*, 35:264, 1888.

- [41] H. A. WILSON : *Phil. Trans. R. Soc. A*, 204:129, 1905.
- [42] P. CURIE : *Physique*, 3:393, 1894.
- [43] P. DEBYE : *Z. Phys.*, 36:300, 1926.
- [44] L. D. LANDAU et E. LIFSHITZ : *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, 1960.
- [45] I.E. DZIALOSHINSKII : *Soviet Physics JETP*, 10:628, 1959.
- [46] V.L. INDENBOM : *Soviet Physics Crystallography*, 5:493, 1960.
- [47] D. ASTROV : *SOV. Phys. JETP*, 11:708, 1960.
- [48] V. J. FOLEN, G. T. RADO et E. W. STADER : *Phys. Rev. Lett.*, 6:607, 1961.
- [49] T. H. O'DELL : *The Electrodynamics of MagnetoElectric Media*. Amsterdam : North Holland, 1970.
- [50] J. van SUCHTELEN : *Philips Res. Rep.*, 27:28, 1972.
- [51] C. W. NAN : *Prog. Mater. Sci.*, 37:1, 1993.
- [52] J. BOOMGARD, D. R. TERRELL, R. A. J. BORN et H. F. J. I. GILLER : *J. Mater. Sci.*, 9:1705, 1974.
- [53] A. M. J. G. RUN, D. R. TERRELL et J. H. SCHOLING : *J. Mater. Sci.*, 9:1710, 1974.
- [54] J. BOOMGARD et R. A. J. BORN : *J. Mater. Sci.*, 13:1538, 1978.
- [55] G. HARSHE, J. P. DOUGHERTY et R. E. NEWNHAM : *Int. J. Appl. Electromagn. Mater.*, 4:161, 1993.
- [56] J. RYU, A. Vasquez CARAZO, K. UCHINO et H.E KIM : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:4948, 2001.
- [57] C. W. NAN et AL. : *Appl. Phys. Lett.*, 81:3831, 2002.
- [58] N. CAI, C. W. NAN, j. ZHAI et Y. LIN : *Appl. Phys. Lett.*, 84:3516, 2004.
- [59] G. SRINIVASAN, E. T. RASMUSSEN, B. J. LEVIN et R. HAYES : *Phys. Rev. B*, 65:134402, 2002.
- [60] Ce Wen NAN, M. I. BICHURIN, Shuxiang DONG, D. VIEHLAND et G. SRINIVASAN : *J. Appl. Phys.*, 103:031101, 2008.
- [61] W. F. Jr BROWN, R. M. HORNREICH et S. SHTRIKMAN : *Phys. Rev.*, 168:574, 1968.
- [62] L. LANDAU, E. M. LIFSHITZ et L. P. PITAEVSKII : *Electrodynamics of Continuous Media*. Butterworth-Heinemann, 1984.
- [63] J. RYU, A. V. CARAZO, K. UCHINO et H. E. KIM : *J. Electroceram.*, 7:17, 2001.
- [64] J. Y. ZHAI, N. CAI, Z. SHI, Y. H. LIN et C. W. NAN : *J. Phys. D*, 37:823, 2004.
- [65] J. Y. ZHAI, N. CAI, Z. SHI, Y. H. LIN et C. W. NAN : *J. Appl. Phys.*, 95:5685, 2004.

- [66] X. M. CHEN, Y. H. TANG et I. W. CHEN : *J. Appl. Phys.*, 96:6520, 2004.
- [67] Y. H. TANG, X. M. CHEN et Y. J. LI : *Mater. Sci. Eng.*, B 116:150, 2005.
- [68] S. Q. REN, L. Q. WENG et S. H. SONG : *J. Mater. Sci.*, 40:4375, 2005.
- [69] M. I. BICHURIN, V. M. PETROV, Y. V. KILIBA et G. SRINIVASAN : *Phys. Rev. B*, 66:134404, 2002.
- [70] M. I. BICHURIN, D. A. FILIPPOV, V. M. PETROV, V. M. LALETSIN, N. PADDUBNAYA et G. SRINIVASAN : *Phys. Rev. B*, 68:132408, 2003.
- [71] G. SRINIVASAN, C. P. De VREUGD et C. S. FLATTERY : *Appl. Phys. Lett.*, 85:2550, 2004.
- [72] Q. H. JIANG, Z. J. SHEN, J. P. ZHOU, Z. SHI et C. W. NAN : *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27:279, 2007.
- [73] Z. J. SHEN et M. NYGREN : *Chem. Rec.*, 5:173, 2005.
- [74] I. W. CHEN et X. H. WANG : *Nature*, 404:168, 2000.
- [75] Z. J. SHEN, M. JOHNSON, Z. ZHAO et M. NYGREN : *J Am Ceram Soc*, 85:1921, 2002.
- [76] R. CHAIM, Z. J. SHEN et M. NYGREN : *J Mater Res*, 19:2527, 2004.
- [77] A. KRELL, P. BLANK, H. W. MA, T. HUTZLER et M. NEBELUNG : *J Am Ceram Soc*, 86:546, 2003.
- [78] G. SRINIVASAN, E. T. RASMUSSEN, J. GALLEGOS, R. SRINIVASAN, Y. I. BOKHAN et V. M. LALETIN : *Phys. Rev. B*, 64:214408, 2001.
- [79] M. B. KOTHALE, K. K. PATANKAR, S. L. KADAM, V. L. MATHE, A. V. RAO et B. K. CHOUGULE : *Mater. Chem. Phys.*, 77:691, 2003.
- [80] G. E. SRINIVASAN, T. RASMUSSEN et R. HAYES : *Phys. Rev. B*, 67:014418, 2003.
- [81] R. A. ISLAM et S. PRIYA : *Appl. Phys. Lett.*, 89:152911, 2006.
- [82] J. P. ZHOU, H. C. HE, Z. SHI, G. LIU et C. W. NAN : *J. Appl. Phys.*, 100:094106, 2006.
- [83] Marie PATOU : *3*, 6:1982, 2009.
- [84] I. V. LISNEVSKAYA, I. A. BOBROVA et E. A. BIKYASHEV : *Inorg. Mater.*, 42:1147, 2006.
- [85] H. ZHENG, J. WANG, S. E. LOFLAND, Z. MA, L. MOHADDES-ARDABILI, T. ZHAO, L. SALAMANCA-RIBA, S. R. SHINDE, S. B. OGALE, F. BAI, D. VIEHLAND, Y. JIA, D. G. SCHLOM, M. WUTTIG, A. ROYTBURD et R. RAMESH : *Science*, 303:661, 2004.
- [86] J. SLUTSKER, I. LEVIN, J. H. LI, A. ARTEMEV et A. L. ROYBURD : *Phys. Rev. B*, 73:184127, 2006.
- [87] F. ZAVALICHE, H. ZHENG, L. MOHADDES-ARDABILI, S. Y. YANG, Q. ZHAN, P. SHAFER, E. REILLY, R. CHOPDEKAR, Y. JIA, P. WRIGHT, D. G. SCHLOM, Y. SUZUKI et R. RAMESH : *Nano Lett.*, 5:1793, 2005.

- [88] I. LEVIN, J. LI, J. SLUTSKER et A. L. ROYTBURD : *Adv. Mater.*, 18:2044, 2006.
- [89] H. ZHENG, F. STRAUB, Q. ZHAN, P. L. YANG, W. K. HSIEH, F. ZAVALICHE, Y. H. CHU, U. DAHMEN et R. RAMESH : *Adv. Mater.*, 18:2747, 2006.
- [90] F. ZAVALICHE, T. ZHAO, H. ZHENG, F. STRAUB, M. P. CRUZ, P.-L. YANG, D. HAO et R. RAMESH : *Nano Lett.*, 7:1586, 2007.
- [91] C. W. NAN, G. LIU, Y. H. LIN et H. CHEN : *Phys. Rev. Lett.*, 94:197203, 2005.
- [92] C. DENG, Y. ZHANG, J. MA, Y. LIN et C.-W. NAN : *J. Appl. Phys.*, 102:074114, 2007.
- [93] T. WU, M. A. ZURBUCHEN, S. SAHA, J. MITCHELLM et S. K. STREIFFER : *Phys. Rev.*, 73:134416, 2006.
- [94] W. EERENSTEIN, M. WIORA, J. L. PRIETO, J. F. SCOTT et N. D. MATHUR : *Nat. Mater.*, 6:348, 2007.
- [95] C. THIELE, K. DORR K, O. BILANI O, J. ROEDEL et L. SCHULTZ : *Phys. Rev. B*, 75:054408, 2007.
- [96] S. SHASTRY, G. SRINIVASAN, M. I. BICHURIN, V. M. PETROV et A. S. TATARENKO : *Phys. Rev. B*, 70:064416, 2004.
- [97] A. B. USTINOV, V. S. TIBERKEVICH, G. SRINIVASAN, A. N. SLAVIN, A. A. SEMENOV, S. F. KAMANENKO, B. A. KALINIKOS, J. V. MANTESE et R. RAMER : *J. Appl. Phys.*, 100:093905, 2006.
- [98] Y. K. FETISOV et G. SRINIVASAN : *Appl. Phys. Lett.*, 88:143503, 2006.
- [99] A. S. TATARENKO, G. SRINIVASAN et M. I. BICHURIN : *Appl. Phys. Lett.*, 88:183507, 2006.
- [100] A. S. TATARENKO, V. GHEEVARUGHESE et G. SRINIVASAN : *Electron. Lett.*, 42:540, 2006.
- [101] C. H. AHAN, K. M. RABE et J.-M. TRISCONE : *Science*, 303:488, 2004.
- [102] M. E. LINES et A. M. GLASS : *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon, 1977.
- [103] F. JONA et G. SHIRANE : *Ferroelectric Crystals*. Dover, 1993.
- [104] B. MATTHIAS et A. VON HIPPEL : *Phys. Rev.*, 73:268, 1948.
- [105] H.P. KLUG et L.E. ALEXANDER : *X-ray diffraction procedures (2nd ed.)*. Wiley, New York, 1974.
- [106] C. BROSSEAU : *Dielectric Properties of Heterostructures : A Computational Electromagnetics Approach*. à paraître.
- [107] Dietrich STAUFFER et Amnon AHARONY : *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, 1994.
- [108] A. R. HUTSON : *Phys. Rev. Lett.*, 4:505, 1960.

- [109] R. P. MAHAJAN, K. K. PATANKAR, M. B. KOTHALE, S. C. CHAUDHARI, V. L. MATHE et S. A. PATIL : *Pramana, Phys*, 58:1115, 2002.
- [110] A. M. NICOLSON et G. F. ROSS : *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 19:377, 1970.
- [111] W. B. WEIR : *Proc. IEEE*, 62:33, 1974.
- [112] M. PARDAVI-HORVATH et L. J. SWARTZENDRUBER : *IEEE Trans. Magn.*, 35:3502, 1999.
- [113] D. D. STANCIL : *Theory of Magnetostatic Waves*. Springer, New York, 1993.
- [114] P. KABOS et V. S. STALMACHOV : *Magnetostatic Waves and Their Applications*. Chapman and Hall, New York, 1994.
- [115] E. C. STONER et E. P. WOHLFARTH : *Trans. R. Soc.*, 240:599, 1948.
- [116] E. TRONC, D. FIORANI, M. NOGUES, A. M. TESTA, F. LUCARI, F. D'ORAZIO, J. M. GRENÈCHE, W. WERNSDORFER, N. GLAVEZ, C. CHANÉAC, D. MAILLY et J. P. JOLIVET : *J. Magn. Magn. Mater.*, 262:6, 2003.
- [117] S. S. KALARICKAL, D. MÉNARD, J. DAS, C. E. PATTON, X. ZHANG, L. C. SENGUPTA et S. SENGUPTA : *J. Appl. Phys.*, 100:084905, 2006.
- [118] D. MERCIER, J. S. LÉVY, G. VIAU, G. FIÉVET-VINCENT, F. FIÉVET, P. TONEGUZZO et O. ACHER : *Phys. Rev. B*, 62:532, 2000.
- [119] S. TOMITA, M. HAGIWARA, T. KASHIWAGI, C. TSURUTA, Y. MATSSUI, M. FUJII et S. HAYASHI : *J. Appl. Phys.*, 95:8194, 2004.
- [120] Y. L. RAIKHER et V. I. STEPANOV : *Phys. Rev. B*, 50:6250, 1994.
- [121] J. KLIAVA et R. BERGER : *J. Magn. Magn. Mater.*, 205:328, 1999.
- [122] C. P. POOLE JR. : *Electron Spin Resonance : A Comprehensive Treatise on Experimental Technique*. Wiley, 1967.
- [123] S. INDRIS, P. HEITJANS, H. E. ROMAN et A. BUNDE : *Phys. Rev. Lett.*, 84:2889, 2000.
- [124] V. CASTEL, J. Ben YOUSSEF et C. BROSSEAU : *J. Nanomaterials*, article ID 27437: doi :10.1155/2007/27437, 2007.
- [125] A. ABRAGAM et B. BLEANEY : *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon, 1970.
- [126] J. A. WEIL, J. R. BOLTON et J. E. WERTZ : *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley, 1994.
- [127] M. SPARKS : *Ferromagnetic Relaxation Theory*. McGraw-Hill.
- [128] N. SMITH : *J. Appl. Phys.*, 92:3877, 2002.
- [129] V. L. SAFONOV et H. Neal BERTRAM : *Phys. Rev. B*, 71:224402, 2005.

- [130] C. FRANDSEN, C. W. OSTENFELD, C. S. JACOBSEN M. XU, L. KELLER, K. LEFMAN et S. MØRUP : *Phys. Rev. B*, 70:134416, 2004.
- [131] R. E. ARIAS et D. L. MILLS : *Phys. Rev. B*, 79:144404, 2009.
- [132] D. N. ASTROV : *J. Exp. Theor. Phys.*, 38:948, 1960.
- [133] G. T. RADO et V. J. FOLEN : *Phys. Rev. Lett.*, 7:310, 1961.
- [134] C. W. NAN, G. LIU et Y. H. LIN : *Appl. Phys. Lett.*, 83:4366, 2003.
- [135] V. CASTEL et C. BROSSEAU : *Appl. Phys. Lett.*, 92:23310, 2008.
- [136] V. CASTEL et C. BROSSEAU : *Phys. Rev. B*, 77:134424, 2008.
- [137] Y. TSERKOVNYAK, A. BRATAAS, G. E. W. BAUER et B. I. HALPERIN : *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 77:1375.
- [138] L. CHENG C. SCHECK, I. BARSUKOV, Z. FRAIT et W. BAILEY : *Phys. Rev. Lett.*, 98:117601, 2007.
- [139] N. VUKADINOVIC, J. BEN YOUSSEF, H. LE GALL et J. OSTORERO : *Phys. Rev. B*, 62:9021, 2000.
- [140] J. BEN YOUSSEF, N. VUKADINOVIC, D. BILLET et M. LABRUNE : *Phys. Rev. B*, 69:174402, 2004.
- [141] J. RAMPRECHT et D. SJÖBERG : *J. Phys. D*, 41:135005, 2008.
- [142] C. BROSSEAU : *J. Phys. D*, 39:1277, 2006.
- [143] J. BARTOLOMÉ, L. M. GARCIA, F. BARTOLOMÉ, F. LUIS, F. PETROFF, C. DETRANLOT, F. WILHELM et A. ROGALEV : *J. Magn. Magn. Mater.*, 316:e9, 2007.
- [144] T. KIMURA, S. KAWAMOTO, I. YAMADA, M. AZUMA, M. TAKANO et Y. TOKURA : *Phys. Rev. B*, 67:180101(R), 2003.
- [145] J. M. RONDINELLI, M. STENGEL et N. A. SPALDIN : *Nat. Nanotechnol.*, 3:46, 2008.
- [146] N. F. MOTT et E. A. DAVIS : *Electron Process in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, 1979.
- [147] A. P. SUTTON et R. W. BALLUFFI : *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford Science Publications, 1995.
- [148] M. K. NIRANJAN, J. P. VELEV, C.-G. DUAN, S. S. JASWAL et E. Y. TSYMBAL : *Phys. Rev. B*, 78:104405, 2008.
- [149] V. M. PETROV, G. SRINIVASAN, U. LALETSIN, M. I. BICHURIN, D. S. TUSKOV et N. PAD-DUBNAYA : *Phys. Rev. B*, 75:174422, 2007.
- [150] S. T. CHUI et L. HU : *Phys. Rev. B*, 65:144407, 2002.

Annexe A

Valorisation des travaux

A.1 Publications dans les journaux internationaux à comité de lecture

- ◇ **1** V. Castel, J. Ben Youssef, et C. Brosseau, Broadband Ferromagnetic Resonance Measurements in Ni/ZnO and Ni/ γ -Fe₂O₃ Nanocomposites, J. Nanomaterials, Article ID 27437, doi :10.1155/2007/27437, (2007).
- ◇ **2** V. Castel et C. Brosseau, Electron-Spin Resonance Study of Transition-Metal Magnetic Nanoclusters Embedded in Metal-Oxides, Phys. Rev. B **77**, 1, (2008).
- ◇ **3** V. Castel et C. Brosseau, Magnetic field dependence of the effective permittivity in BaTiO₃/Ni nanocomposites observed via microwave spectroscopy, Appl. Phys. Lett. **92**, 233110, (2008).
- ◇ **4** V.Castel, C. Brosseau, et J. Ben Youssef, Magnetoelectric effect in BaTiO₃/Ni particulate nanocomposites at microwave frequencies, J. Appl. Phys. **106**, 064312, (2009).
- ◇ **5** L. Lutsev, S. Yakovlev, V.Castel et C. Brosseau, Spin wave dynamics in magnetoelectric Ni/BaTiO₃ nanocomposites, soumis.

A.2 Brevet

- ◇ **1** V. Castel et C. Brosseau, Protocole de fabrication de nanocomposites Ni/BaTiO₃ magnétoélectriques par pressage uniaxial à température ambiante, brevet FR 09/01939.

A.3 Communications dans les conférences

- ◇ **1** V. Castel et C. Brosseau, Analyse des propriétés hyperfréquences de nanostructures granulaires, Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux, Limoges, 2-4 Avril 2008.
- ◇ **2** V. Castel, C. Brosseau, et J. Ben Youssef, Magnetoelectricity in Piezoelectric/Magnetostrictive Nanocomposites at Microwave Frequencies (DG-01), Intermag, Sacramento CA USA, 4-8 Mai 2009.

Annexe B

Caractéristiques des nanocomposites élaborés lors de cette étude

B.1 Caractéristiques des nanocomposites à base de nanopoudres de Ni, ZnO, et γ -Fe₂O₃

Nom	Ni (vol.%)	ZnO (vol.%)	Porosité (vol.%)	Résine (vol.%)	γ -Fe ₂ O ₃ (vol.%)
nNiZ1	49.0	8.0	28.0	15.0	-
nNiZ2	42.0	17.0	27.0	14.0	-
nNiZ3	38.0	21.0	26.0	15.0	-
nNiZ4	33.0	26.0	25.0	16.0	-
nNiZ5	29.0	30.0	26.0	15.0	-
nNiZ6	25.0	35.0	25.0	15.0	-
nNiZ7	18.0	44.0	23.0	15.0	-
nNiZ8	09.0	54.0	22.0	15.0	-
nNiZ9	0.0	63.0	21.0	16.0	-
N1	-	0.0	33.0	12.0	55.0
N2	-	5.0	23.0	23.0	49.0
N3	-	16.0	21.0	23.0	40.0
N4	-	27.0	20.0	24.0	29.0
N5	-	32.0	20.0	24.0	24.0
N6	-	39.0	18.0	25.0	18.0
N7	-	44.0	18.0	25.0	13.0
N8	-	51.0	17.0	26.0	6.0
1-nNiF	8.0	-	26.0	13.0	53.0
2-nNiF	17.0	-	25.0	14.0	44.0
3-nNiF	29.0	-	27.0	12.0	32.0
4-nNiF	50.0	-	26.0	15.0	9.0
5-nNiF	4.0	-	26.0	15.0	55.0

TABLE B.1 – Fractions volumiques des différents composés des nanocomposites

B.2 Caractéristiques des NCs du type Ni/BaTiO₃ en fonction de la fraction volumique de Ni et de la pression de compactage

Nom	Ni (vol.%)	BaTiO ₃ (vol.%)	Porosité (vol.%)
NiBTO-f1	0.00	69.69	30.31
NiBTO-g1	0.93	69.20	29.87
NiBTO-g2	2.17	67.53	30.30
NiBTO-g3	4.07	64.85	31.08
NiBTO-g4	8.01	60.99	31.00
NiBTO-g5	12.17	56.60	31.23
NiBTO-f2	14.28	54.06	31.66
NiBTO-g6	17.10	50.55	32.35
NiBTO-g7	20.52	46.88	32.60
NiBTO-e2	26.16	39.26	34.58
NiBTO-g8	33.50	32.16	34.34
NiBTO-g9	63.11	0.00	36.89

TABLE B.2 – Fraction volumique de Ni, BaTiO₃ et de la porosité des composites nanogranulaire du type Ni/BaTiO₃ de la série g (e et f). Pression de compactage : 98 MPa, température ambiante.

Nom	Pression (MPa)	Ni (vol.%)	BaTiO ₃ (vol.%)	Porosité (vol.%)
NiBTO-e1	33	25.30	37.97	36.73
NiBTO-e2	98	26.16	39.26	34.58
NiBTO-e3	131	27.39	41.10	31.51
NiBTO-e4	164	27.98	41.98	30.04
NiBTO-e5	197	27.57	41.36	31.07
NiBTO-e6	230	28.29	42.45	29.26
NiBTO-h1	33	16.33	48.26	35.41
NiBTO-h2	66	16.87	49.88	33.25
NiBTO-h3	98	17.43	51.54	31.03
NiBTO-h4	131	17.76	52.51	29.73
NiBTO-h5	164	18.15	53.64	28.21
NiBTO-h6	197	18.59	54.96	26.45

TABLE B.3 – Fraction volumique de Ni, BaTiO₃ et de la porosité des composites nanogranulaire du type Ni/BaTiO₃ de la série e et h. Notons que $\frac{m_{Ni}}{m_{BTO}}$ est constant pour chaque série. Pression de compactage : de 33 à 230 MPa, température ambiante.

Annexe C

RFM : NCs du type γ -Fe₂O₃/ZnO

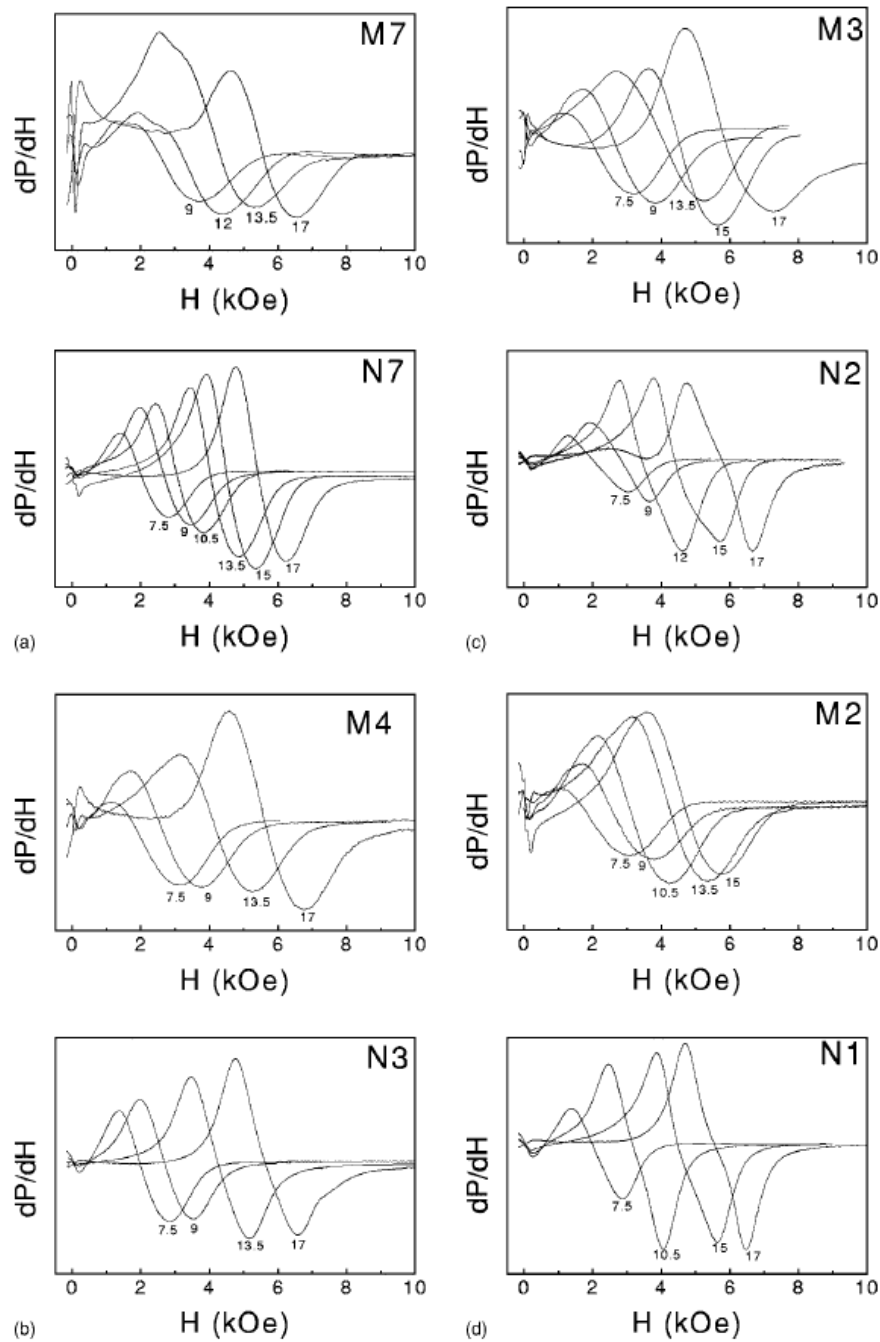


FIGURE C.1 – Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. La fraction volumique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans ZnO est égale à (a) 13, (b) 40, (c) 49, et (d) 57 vol.% pour les NCs noté N. Les graphes M correspondent à un mélange de particules micrométriques à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de ZnO pour des fractions volumique de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ similaire à la série N (M7/N7, M3/N2, ...). [4].

Liste des figures

1.1	Dépendance des paramètres S_{12} et S_{21} (transmission) en fonction de la fréquence d'un isolateur composé d'un ligne micro-ruban résonante en transmission et d'un NC à base de nanopoudres de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La ferrite du type Y-Al est présenté à titre de comparaison. Mesure à température ambiante. $H=3$ kOe. [5].	13
1.2	Schéma illustrant le principe des effets ME intrinsèque et extrinsèque qui sont définis respectivement par le couplage direct entre les paramètres d'ordre magnétique et électrique et le couplage indirect entre ces deux paramètres via un gradient de contrainte élastique (piézoélectricité et magnétostriction) [33].	16
1.3	Diagramme de phase des composés ferroïques [34].	17
1.4	Représentation schématique de l'expérience de Röntgen extrait de [40]. Le principe consiste à faire tourner à la vitesse u un matériau diélectrique dans un condensateur chargé. Les charges de surface mobiles du milieu polarisé induisent un courant j qui génère à son tour un champ magnétique.	18
1.5	Évolution du nombre de publications contenant le terme "magnetoelectric" recensées par Web of Science	20
1.6	Symétrie par renversement du temps et inversion spatiale dans les ferroïques. (a) : ferromagnétique. Une inversion spatiale ne produit pas de changement, mais un renversement du temps renverse l'aimantation \mathbf{m} . (b) : ferroélectrique. Il n'y a pas de dépendance en fonction d'un renversement du temps, mais une inversion spatiale renverse la polarisation \mathbf{p} . (c) Les multiferroïques qui sont ferromagnétique et ferroélectrique possèdent aucune symétrie (spatiale et temporelle) [34].	23
1.7	Trois exemples de composites ME extrinsèques ayant des connectivités différentes entre les phases piézoélectrique et magnétostrictive. (a) Composite à base de grains. (b) Composite sous la forme d'un empilement de couche. (c) Composite à base de plot magnétique dans une matrice piézoélectrique.	26
1.8	Dépendance du coefficient de couplage ME d'une céramique du type $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ (configuration (a) de la figure 1.7) en fonction de la composition et de la température de frittage [63].	27

1.9	Dépendance du coefficient ME d'une céramique du type $\text{NiFeO}_4/\text{PZT}$ (configuration (a) de la figure 1.7) en fonction du protocole d'élaboration (classique ou par SPS) d'une part, et de la fraction volumique de NiFeO_4 d'autre part. La mesure du coefficient ME est effectué à 1 kHz [60].	28
1.10	Dépendance du coefficient de couplage ME transverse ($H_{dc} \perp$ au plan de l'échantillon) et longitudinal (H_{dc} dans le plan de l'échantillon) en fonction du champ magnétique statique d'un composite formé de 15 couches de NiFeO_4 et de 14 couches de PZT (de 14 μm chacune). Mesure à température ambiante [78].	30
1.11	Image TEM de nano plots de CoFeO_4 enrobés dans une matrice de BaTiO_3 [85].	32
1.12	(a) Image SEM d'une section transverse d'une hétérostructure à base de film de $\text{NiFeO}_4/\text{BaTiO}_3$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 . (b) Réponse ME (δV induit) de ce film sous l'action d'un champ magnétique alternatif H_{ac} appliqué dans le plan de l'échantillon. La fréquence de δH est de 1 kHz. Un champ magnétique statique de 100 Oe est appliqué parallèlement à H_{ac} [92].	33
1.13	Représentation schématique d'un dispositif micro-onde à base d'une bicouche YIG/PZT [98].	35
1.14	Effet ME dans le domaine micro-onde (9.3 GHz) d'une bicouche de YIG et d'un cristal de PMN-PT. Le décalage du champ de résonance δH_E est mesuré sur le profil de la raie de résonance FM. L'effet est montré pour différentes épaisseurs de YIG [96]. Mesure à température ambiante.	35
1.15	Dépendance du paramètre S_{11} en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de champ électrique d'un dispositif résonant du type YIG/PMN-PT [99,100]. Un champ magnétique de 3010 Oe est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon.	36
1.16	Diagramme d'un filtre micro-onde ME.	37
1.17	Dépendance des pertes (dB) en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de champ électrique appliqué sur une bicouche YIG/PZT.	37
2.1	Presse uniaxiale SODEMI (RD 60E).	43
2.2	DiffRACTomètre Bruker muni d'un détecteur multi-canaux (LynxEye). L'insert (a) illustre le parcours du faisceau de l'émission à la réception.	45
2.3	Diagramme de diffraction X de nanopoudres de Ni (non-compactée) mesuré par DRX en configuration Θ - 2Θ . Les \star correspondent aux pics de Bragg déterminés par Fullprof.	46
2.4	Montage expérimental utilisé pour les mesures par microscopies à force atomique (AFM) et magnétique (MFM). Microscope Nanoscope V multimode de Digital Veeco Instruments.	47
2.5	Image AFM du NC Ni/BaTiO_3 (NiBTO-e2) contenant 26.16 vol.% de Ni, 39.26 vol.% de BaTiO_3 et 34.58 vol.% de porosité. L'image (a) correspond à la topologie de l'échantillon et celle en (b) représente le déphasage mécanique ($^\circ$).	48

2.6	Images MET de nanoparticules de Ni (a) et de BaTiO ₃ (b).	48
2.7	Image MEB d'un NC Ni/BaTiO ₃ (NiBTO-h3 avec 17.43 vol.% de Ni, 51.54 de BaTiO ₃ et 31.03 de porosité). Grossissement : 40000	49
2.8	Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents (Goldstein)	50
2.9	Image MEB d'un NC Ni/BaTiO ₃ (NiBTO-g1 avec 0.93 vol.% de Ni, 69.20 de BaTiO ₃ et 29.87 de porosité). Grossissement : 500.	51
2.10	Représentation de la répartition du Ni (pixels jaunes) de la zone illustrée par la figure 2.9. Temps d'acquisition : 300 sec. nb de pixels/ligne : 1024.	51
2.11	Représentation schématique de la mesure de la résistivité statique par la méthode des quatre pointes. t correspond à l'épaisseur de l'échantillon, s la distance entre les électrodes, V et i représentent la tension mesurée et l'intensité appliquée, respectivement.	52
2.12	Représentation de σ_{dc} en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de BaTiO ₃ . Les lignes en trait continu correspondent à l'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide des équations 2.3, 2.4, et 2.5 avec s et t égal à 0.7 et 2, respectivement.	53
2.13	(a) Représentation schématique du montage de l'échantillon et des connections entre les ports de l'analyseur de réseau et la cellule coaxiale via des connecteurs du type APC7. (b) Description des paramètres de la cellules nécessaires au calcul de ε et μ .	54
2.14	Montage expérimental permettant la mesure simultanée de la permittivité et de la perméabilité magnétique. Le montage est constitué d'un entrefer (a) permettant d'appliquer un champ magnétique de ± 5 kOe contrôlé par une alimentation bipolaire Kepco (d). Un analyseur de réseau Agilent 8753 ES (b) est utilisé pour mesurer les paramètres S de la cellule APC 7 (c), contenant l'échantillon sous test.	55
2.15	Représentation bi-dimensionnelle de la partie réelle de la permittivité d'un échantillon étalon de résine époxyde en fonction de la fréquence d'une part, et d'une excitation magnétique d'autre part.	56
2.16	Représentation de la partie réelle de la permittivité (relative) d'un échantillon Ni/BaTiO ₃ (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO ₃ et 32.35 vol.% de porosité) en fonction de la fréquence et du champ magnétique.	56
2.17	Image du magnétomètre utilisé (LMB). Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (d) sont amplifiées par une détection synchrone Signal Recovery 7225 (a). Celle-ci permet également le contrôle de la tête de vibration (b) et (c). La valeur du champ magnétique correspondant à l'intensité appliqué par l'alimentation bipolaire est mesurée par une sonde à effet Hall du type Lakeshore (e).	57

2.18	Définition de M_s . Cycle d'hystérésis de l'échantillon NiBTO-g4 (8.01 vol.% de Ni, 60.99 vol.% de BaTiO ₃ et 31.00 vol.% de porosité). Le cadre (a) est représenté à la figure 2.19. Mesure à température ambiante. Le champ magnétique extérieur H est appliqué selon l'axe du tore.	58
2.19	Définition de H_c et de M_r . Cycle d'hystérésis de l'échantillon NiBTO-g4 (8.01 vol.% de Ni, 60.99 vol.% de BaTiO ₃ et 31.00 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. Le champ magnétique extérieur H est appliqué selon l'axe du tore.	59
2.20	Image du montage de RFM. (a) synthétiseur Anritsu MG3694B (10 MHz-40 GHz). (b) détection synchrone Signal Recovery 7225. (c) Sonde à effet Hall Lakeshore 450. (d) Oscilloscope permettant de visualiser la modulation de référence avant et après amplification. (e) Entrefer.	61
2.21	Définitions du champ de résonance H_{res} et de la largeur de raie ΔH_{pp} . Spectre de RFM de l'échantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO ₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. Fréquence excitatrice : 15 GHz	62
2.22	Dépendance de la pulsation ω_{res} en fonction du champ magnétique H_{res} , à la résonance. Échantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO ₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu correspond à un ajustement linéaire des données expérimentales.	62
2.23	Dépendance de la largeur de raie ΔH_{pp} en fonction de ω_{res} . Echantillon NiBTO-g6 (17.1 vol.% de Ni, 50.55 vol.% de BaTiO ₃ et 32.35 vol.% de porosité). Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu correspond à l'ajustement des données expérimentales.	63
2.24	Description schématique de la cellule micro-ruban utilisée pour les mesures par RFM. Le champ magnétique statique, H_{dc} , est appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon avec $H_{dc} \perp h_{rf}$	64
2.25	Représentation de la puissance absorbée (intégration des valeurs expérimentales de la dérivée de la puissance absorbée) en fonction du champ magnétique pour différents volumes (1 à 27 mm ³) d'un NC de la série Ni/ZnO à 25.5 vol.% de Ni. Les chiffres indiqués correspondent aux différents volumes compris entre 1 et 27 mm ³ . La mesure a été réalisée avec la fréquence excitatrice de 16 GHz, à température ambiante.	64
2.26	Image du montage de RPE. (a) Entrefer. (b) Contrôle de la température et acquisition des données. (c) Spectromètre.	65
2.27	Cavité résonante Bruker (TE ₁₀₂)	65
2.28	Représentation schématique de la ligne micro-ruban. E et S correspondent à l'entrée et à la sortie, respectivement.	66

2.29	(a) Représentation schématique de la cellule de caractérisation des ondes de spin. (b) La distribution en z du champ magnétique alternatif $h(k, x, y, t)$ d'ondes de spin pour un vecteur d'onde k donné. E et S correspondent à l'entrée et à la sortie, respectivement.	67
3.1	Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour l'échantillon nNiZ8 (Ni/ZnO) contenant 9 vol.% de Ni selon les deux géométries Per et Par. Mesure à température ambiante. L'insert correspond à un agrandissement du cycle d'hystérésis autour du champ coercitif.	73
3.2	Représentation de l'aimantation à saturation $4\pi M_s$ (a), du champ coercitif H_c (b) et du rapport M_r/M_s (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de γ -Fe ₂ O ₃ et de ZnO. Mesure à température ambiante.	74
3.3	Représentation de l'aimantation à saturation $4\pi M_s$ (a), du champ coercitif H_c (b) et du rapport M_r/M_s (c) en fonction de la fraction volumique de γ -Fe ₂ O ₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à température ambiante.	74
3.4	Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. Les graphes de (a) à (h) correspondent à la réponse dynamique des NCs Ni/ZnO en fonction de la fraction volumique de Ni. (a) nNiZ8 avec 9 vol.% de Ni; (b) nNiZ7 avec 18 vol.% de Ni; (c) nNiZ6 avec 25 vol.% de Ni; (d) nNiZ5 avec 29 vol.% de Ni; (e) nNiZ4 avec 33 vol.% de Ni; (f) nNiZ3 avec 38 vol.% de Ni; (g) nNiZ2 avec 42 vol.% de Ni; (h) nNiZ1 avec 49 vol.% de Ni.	77
3.5	Représentation du rapport gyromagnétique γ (a), du champ intrinsèque H_{int} (b) et du champ effectif H_{eff} (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe ₂ O ₃ . Mesure à T ambiante.	78
3.6	Représentation du rapport gyromagnétique γ (a), du champ intrinsèque H_{int} (b) et du champ effectif H_{eff} (c) en fonction de la fraction volumique de γ -Fe ₂ O ₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à T ambiante.	78
3.7	Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. Les graphes de (a) à (e) correspondent à la réponse dynamique des NCs Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ en fonction de la proportion des phases magnétiques. (a) 5-nNiF avec 4 et 55 vol.% de Ni et de γ -Fe ₂ O ₃ ; (b) 1-nNiF avec 8 et 53 vol.% de Ni et de γ -Fe ₂ O ₃ ; (c) 2-nNiF avec 17 et 44 vol.% de Ni et de γ -Fe ₂ O ₃ ; (d) 3-nNiF avec 29 et 32 vol.% de Ni et de γ -Fe ₂ O ₃ ; (e) 4-nNiF avec 50 et 9 vol.% de Ni et de γ -Fe ₂ O ₃	79

3.8	Dépendance de la pulsation à la résonance ω_{res} , en fonction du champ de résonance H_{res} . Mesure à température ambiante. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni en vol.%.	80
3.9	Dépendance de la pulsation à la résonance ω_{res} , en fonction du champ de résonance H_{res} . Mesure à température ambiante. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de γ -Fe ₂ O ₃ en vol.%.	80
3.10	Dépendance de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué pour une fréquence excitatrice de 16 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni en vol.% dans les NCs Ni/ZnO. Mesure à température ambiante. L'insert illustre la comparaison entre la largeur de raie pic à pic expérimentale et celle issue de la description Lorentzienne (ajustement de la puissance absorbée par une simple Lorentzienne).	81
3.11	Dépendance de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique extérieur pour des NCs Ni/ZnO (a) et Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ (b) à 18 et 50 vol.% de Ni. Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes températures.	82
3.12	Dépendance du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la température pour les NCs du type Ni/ZnO. Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni. Les courbes en pointillées verts et noirs illustrent la réponse dynamique de nanoparticules pures non-compactées et compactées, respectivement.	83
3.13	Dépendance du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la température pour les NCs du type Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ . Mesure à 9.40 GHz. Les chiffres indiqués correspondent aux différentes fractions volumiques de Ni. Les courbes en pointillés verts et noirs illustrent la réponse dynamique de nanopoudres pures non-compactées et compactées respectivement.	84
3.14	Dépendance du facteur de Landé g normalisé par rapport à $g(RT)$ (RT : température ambiante) en fonction de la température pour les séries de NCs Ni/ZnO et Ni/ γ -Fe ₂ O ₃ . Les chiffres indiqués correspondent à la fraction volumique de Ni. Notons que les valeurs correspondant aux nanopoudres de Ni et γ -Fe ₂ O ₃ non-compactées sont également représentées. L'insert illustre les variations de $g(RT)$ en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe ₂ O ₃ . (a) et (b) correspondent ici aux valeurs de $g(RT)$ des nanopoudres pures compactées et non-compactées, respectivement.	85
3.15	Mesure RPE à 9.40 GHz. Représentation du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO. Mesure à température ambiante. Comparaison avec les caractéristiques dynamiques obtenues par RFM à 9 et 10 GHz. Les pertes micro-ondes sont associées à ΔH_{pp}	86

3.16	Mesure RPE à 9.40 GHz. Représentation du champ de résonance H_{res} (a) et de la largeur de raie ΔH_{pp} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de γ -Fe ₂ O ₃ . Mesure à température ambiante. Comparaison avec les caractéristiques dynamiques obtenues par RFM à 9 et 10 GHz. Les pertes micro-ondes sont associées à ΔH_{pp}	87
3.17	Illustration de la largeur de raie (amortissement effectif : insert) pour une fréquence excitatrice de 16 GHz en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe ₂ O ₃ . Mesure à température ambiante.	89
3.18	Illustration de la largeur de raie (amortissement effectif : insert) pour une fréquence excitatrice de 16 GHz en fonction de la fraction volumique de γ -Fe ₂ O ₃ dans une matrice de ZnO et de Ni. Mesure à température ambiante.	90
3.19	Représentation de la conduction dc en fonction de la fraction volumique de Ni dans une matrice de ZnO et de γ -Fe ₂ O ₃ . Mesure à température ambiante.	91
4.1	Dépendance de la partie réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité effective des NC du type Ni/BaTiO ₃ en fonction de la fréquence pour différentes pressions de compactage de 33 à 230 MPa. Le rapport $m_{BaTiO_3}/m_{Ni}=0.985$ est constant sur toute la série de NC. Les graphes (a), (b), et (c) correspondent à la réponse de la permittivité effective sous l'action d'un champ magnétique de 0, 2, et 5 kOe, respectivement. Mesure à température ambiante.	98
4.2	Représentation de la permittivité effective et de la perméabilité magnétique d'un NC de BaTiO ₃ pur en fonction de la fréquence. Mesure à température ambiante. L'insert illustre les variations de la largeur de raie ΔF en fonction du champ magnétique des NCs à 26.16 et 0 vol.% de Ni dans BaTiO ₃ . La pression de compactage est de 98 MPa.	99
4.3	Dépendance du coefficient $\alpha''_{\varepsilon} = \left(\frac{\partial \varepsilon''}{\partial H} \right)$ en fonction du champ magnétique H pour différentes pressions de compactage. Mesure à température ambiante.	100
4.4	Représentation du coefficient α''_{ε} (relevé à 2.5 kOe, voir la figure 4.3) et de la densité relative des NCs en fonction de la pression de compactage.	100
4.5	Dépendance de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique statique des NCs du type Ni/BaTiO ₃ . Le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe du tore. Les chiffres indiquent la fraction volumique de Ni contenue dans la matrice de BaTiO ₃ . La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.	101
4.6	(a) Aimantation à saturation $4\pi M_s$, (b) rapport M_r/M_s , et (c) champ coercitif H_c en fonction de la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante.	102

- 4.7 Spectres de RFM en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon pour différentes fréquences excitatrices. Le dit échantillon contient 17.1 vol.% de Ni. La valeur de la fréquence (en GHz) est indiquée sur chaque raie spectrale. L'insert illustre les deux paramètres suivants : le champ de résonance et la largeur de raie noté H_{res} et ΔH_{pp} respectivement. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. 103
- 4.8 Dépendance en fréquence de la largeur de raie ΔH_{pp} pour différentes fractions volumiques de Ni. Les lignes en pointillées sont des guides visuels. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. 103
- 4.9 Dépendance de la pulsation à la résonance, en fonction du champ magnétique résonant. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. 104
- 4.10 Variation du rapport gyromagnétique en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. Les lignes en pointillées, rouge et bleu, correspondent à la valeur de γ pour le Nickel sous forme massive et pour l'électron libre, respectivement. La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. 104
- 4.11 (a) Dépendance du champ interne H_{int} en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) idem que (a) pour le champ effectif H_{eff} 105
- 4.12 (a) Expression du facteur de Gilbert, $G = \alpha M_s \gamma$ en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃. La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) idem que (a) pour le coefficient d'amortissement α 106
- 4.13 (a) Partie réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe d'un NC du type Ni/BaTiO₃ (26.16 vol.% Ni, 39.26 vol.% BaTiO₃, 34.58 vol.% porosité) en fonction de la fréquence. Les nombres indiquent la valeur du champ magnétique statique appliqué durant la mesure. L'insert illustre la dépendance de ε'' en de fonction ε' . La pression de compactage durant la procédure d'élaboration est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (b) Idem que (a) pour les parties réelle et imaginaire de la perméabilité magnétique complexe. 107
- 4.14 (a) Variation de la partie réelle de la perméabilité, μ' , en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO₃ pour une fréquence de 1 GHz. Mesure à température ambiante. La ligne en trait continu (pointillé resp.) indique les valeurs de μ' calculées à partir du modèle de Bruggeman avec $\mu_{Ni}(1\text{GHz})=13-j5$ ($\mu_{Ni}(1\text{GHz})=8-j6$ [11]) 108

- 4.15 Variation de la partie réelle (a), $\alpha'_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial H} \right)_T$, et imaginaire (b), $\alpha''_\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon''_r}{\partial H} \right)_T$, du coefficient ME en fonction du champ magnétique appliqué. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. 110
- 4.16 Dépendance de la fréquence de résonance (a), F_r , et de la largeur de raie (b), ΔF , en fonction du champ magnétique statique appliqué. Les nombres indiquent la fraction volumique de Ni. La pression de compactage est de 98 MPa. Mesure à température ambiante. (c) Evolution de $[\varepsilon'_r(H) - \varepsilon'_r(H_{min})]/\varepsilon'_r(H_{min})$ % en fonction du champ magnétique appliqué. ε'_r correspond à la valeur de ε' à la résonance F_r . $H_{min}=5$ kOe. (d) Evolution de $[\varepsilon''_r(H) - \varepsilon''_r(H_{min})]/\varepsilon''_r(H_{min})$ % en fonction du champ magnétique appliqué. ε''_r correspond à la valeur de ε'' à la résonance F_r . $H_{min}=0$ kOe. Les courbes en pointillées des graphes (c) et (d) illustrent la dépendance de $[M(H)/M_s]^2$ 111
- 4.17 Dépendance de la résistivité dc $\rho(0)$ en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante et à champ nul. L'insert illustre le rapport MR en fonction du champ magnétique appliqué du NC contenant 33.5 vol.%. 112
- 4.18 Images AFM (a) et MFM (b) pour une composition spécifique : BaTiO₃ (51.54 vol.%), Ni (17.43 vol.%) et la porosité (31.03 vol.%). Mesure à température ambiante. La pression de compactage est de 98 MPa. 113
- 4.19 Illustration de la corrélation entre le champ interne, H_{int} , et du coefficient ME, α''_ε en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante. 114
- 4.20 Illustration de la corrélation entre la conductivité dc, σ_{dc} , et du coefficient ME, α''_ε , en fonction de la fraction volumique de Ni. Mesure à température ambiante. 115
- 4.21 Dépendance de la partie imaginaire de (a) la permittivité ε'' et du (b) coefficient de couplage ME α''_ε , (c) de la fréquence de résonance F_r , et (d) de la largeur de raie ΔF en fonction du champ magnétique statique appliqué. Les chiffres indiquent la valeur de la pression de compactage durant l'élaboration. La fraction volumique de Ni est comprise entre 16.33 et 18.59 vol.% de Ni avec un rapport massique m_{BaTiO_3}/m_{Ni} constant. Mesure à température ambiante. 116
- 4.22 Corrélation entre le coefficient de couplage ME α''_ε et la porosité en fonction de la pression de compactage pour les NCs Ni/BaTiO₃ ayant une fraction volumique de Ni comprise entre 16.33 et 18.59 vol.% sur l'intervalle de pression explorée. Mesure à température ambiante. 117
- 4.23 Dépendance de la puissance absorbée en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni dans BaTiO₃ : NCs g1 (0.93 vol.% de Ni), g2 (2.17 vol.% de Ni), g3 (4.07 vol.% de Ni), et g4 (8.01 vol.% de Ni). L'échantillon f1 correspond au NC de BaTiO₃ pur (référence). Mesure à température ambiante. 118

4.24	Dépendance de la puissance absorbée en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni dans BaTiO ₃ : NCs g5 (12.17 vol.% de Ni), g6 (17.1 vol.% de Ni), g7 (20.52 vol.% de Ni), et g8 (33.50 vol.% de Ni). Mesure à température ambiante. L'insert illustre l'absorption à 2.9 et 5.4 GHz en fonction de la fraction volumique de Ni. Les symboles pleins représentent les valeurs de l'absorption pour le NC de BaTiO ₃ pur.	118
4.25	Dépendance du changement relatif de la vitesse des SWs en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni. Mesure à température ambiante.	119
4.26	Dépendance du changement relatif de la vitesse des SWs en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de Ni. Mesure à température ambiante.	119
4.27	Variation du champ interne H_{int} (a), du coefficient de couplage α_ε (b), et de la conductivité électrique σ_{dc} (c) en fonction de la fraction volumique de Ni dans BaTiO ₃ . (a), (b), et (c) sont corrélés à la vitesse relative des ondes de spin w . Mesure à température ambiante.	120
4.28	Variation du champ interne H_{int} (a) et de la conductivité électrique σ_{dc} (b) en fonction de la fraction volumique de Ni dans ZnO. (a) et (b) sont corrélés à la vitesse relative des ondes de spin w . Mesure à température ambiante.	121
4.29	Représentation du module du coefficient de couplage ME, α_ε , en fonction de la fréquence d'une part, et du champ magnétique, d'autre part. NC du type Ni/BaTiO ₃ à 17.1 vol.% de Ni compacté à 98 MPa. Mesure à température ambiante.	122
C.1	Variation de la dérivée de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les valeurs de la fréquence excitatrice (en GHz) sont indiquées dans chaque graphe. Mesures à température ambiante. La fraction volumique γ -Fe ₂ O ₃ dans ZnO est égale à (a) 13, (b) 40, (c) 49, et (d) 57 vol.% pour les NCs noté N . Les graphes M correspondent à un mélange de particules micrométriques à base de γ -Fe ₂ O ₃ et de ZnO pour des fractions volumiques de γ -Fe ₂ O ₃ similaire à la série N (M7/N7 , M3/N2 , ...). [4].	142

Liste des tableaux

1.1	Coefficient de couplage ME dans un système à deux phases. PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ en BaTiO_3 sont piézoélectriques, et Terfenol-D, manganites et ferrites sont magnétostrictifs [34].	21
1.2	Inversion spatiale et renversement du temps des phases ferroïques primaires	24
1.3	Liste des 31 classes cristallines magnétiques qui autorisent des propriétés de multiferroïcité (linéaire et quadratique). D=diamagnétique, P=paramagnétique. FM/AFM/FIM=ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique, respectivement. FE=ferroélectrique	25
1.4	Différents composés piézoélectriques et magnétostrictifs utilisés dans l'élaboration de composites céramiques stratifiés ME [60].	29
2.1	Caractéristiques des nanopoudres commerciales provenant de : Nanostructured & Amorphous Materials, Inc, USA ^a et de Nanophase Technologies Corp, Burr Ridge, IL ^b . Les valeurs d'aimantation à saturation ^c ont été obtenues par magnétométrie statique (VSM).	44
2.2	Conductivité du Ni, du ZnO, et du BaTiO_3 à l'état massif et issue de l'ajustement des valeurs expérimentales de σ_{dc} vs f_{Ni} dans une matrice de ZnO et de BaTiO_3 à l'aide des équations 2.3, 2.4, et 2.5.	53
B.1	Fractions volumiques des différents composés des nanocomposites	138
B.2	Fraction volumique de Ni, BaTiO_3 et de la porosité des composites nanogranulaire du type Ni/ BaTiO_3 de la série g (e et f). Pression de compactage : 98 MPa, température ambiante.	139
B.3	Fraction volumique de Ni, BaTiO_3 et de la porosité des composites nanogranulaire du type Ni/ BaTiO_3 de la série e et h. Notons que $\frac{m_{Ni}}{m_{BTO}}$ est constant pour chaque série. Pression de compactage : de 33 à 230 MPa, température ambiante.	140